

**Trabajo de Fin de Máster**  
**Máster en Gestión Integral del Agua**

**Mecanismos de biosorción en la remediación de aguas  
contaminadas por Cr(VI) mediante el uso de  
subproductos vitivinícolas**



**Facultad de Ciencias del Mar y Ambientales**  
**Universidad de Cádiz**

**2018/2019**

Alumna: Lorena Sánchez Ponce

Tutoras: Dra. María Dolores Granado Castro

Dra. Margarita Isabel Díaz de Alba

En primer lugar, me gustaría agradecerles todo el trabajo, esfuerzo y dedicación realizado a mis dos tutoras, la Dra. Dña. María Dolores Granado Castro y la Dra. Dña. Margarita Isabel Díaz de Alba. Gracias por ayudarme en todo cuanto he necesitado, aunque a veces os marease tanto con tantas versiones de documentos, por enseñarme y guiarme en este camino de iniciación a la investigación y por el cariño y amabilidad con el que me habéis tratado siempre.

No me puedo olvidar de otra profesora que, aunque no es mi tutora, siempre ha estado ahí ayudándome, resolviéndome cualquier duda y dedicándome su valioso tiempo cada vez que lo he necesitado. Una persona a la que tengo como referente a seguir, la profesora Dra. Dña. María Dolores Galindo Riaño, muchas gracias por todo.

También agradecer a la profesora Dra. Dña. María José Casanueva Marengo, a las técnicas Clara y María Jesús, a la alumna colaboradora Paola y a los compañeros del grupo de investigación (Alejandra, Jesús y Sergio) por su ayuda cada vez que la he necesitado.

Agradecer a Rubén y Marina o Marina y Rubén, da igual el orden porque los dos son unos magníficos amigos y mejores personas. Rubén, ese chico de color de pelo cambiante que te ayuda en todo, maestro en “sociabilizar”, capaz de hacer mil cosas a la vez y futuro decano de la Facultad de Ciencias en 2035. Marina, esa amiga de gran corazón con la que sabes que puedes contar siempre, que se preocupa por ti, te ayuda en todo y a la que al final le va a acabar gustando la química y el laboratorio. Gracias a los dos por hacer que me lo pase tan bien y por tantos momentos los tres juntos. Y gracias a Carmen Mari, una amiga que siempre está ahí cuando la necesitas, aunque ahora este un poco lejos.

También quiero agradecer su apoyo incondicional a dos grandes referentes para mí, mi padre y mi madre, trabajadores incansables que se desviven por su familia y de los que aprendo día a día. Además, agradecer a mi hermana el ejemplo que me da, demostrando la fuerza de voluntad admirable que tiene, esforzándose y sacrificándose de esa manera para perseguir sus sueños, aunque solo tenga 15 años. Un día alguien te dijo “sueña tan alto como las estrellas” y yo te digo que, si te sigues esforzando (y estoy segura de que así será), llegará el día que alcances a tocar esas estrellas con la mano.



# MÁSTER EN GESTIÓN INTEGRAL DEL AGUA

Dra. Dña. María Dolores Granado Castro y Dra. Dña. Margarita Isabel Díaz de Alba, tutoras conjuntas del Trabajo de Investigación de la alumna Lorena Sánchez Ponce en el Curso 2018/19, dan su Visto Bueno a la presentación de la Memoria del Perfil Investigador titulada: Mecanismos de biosorción en la remediación de aguas contaminadas por Cr(VI) mediante el uso de subproductos vitivinícolas.

Y para que conste y surta los efectos oportunos firmamos el presente en el Campus de Puerto Real a 15 de Julio de 2019.

VºBº

A handwritten signature in blue ink, appearing to be 'M. Granado', with a long horizontal line extending to the right.

Fdo: Dra. Dña. Mª Dolores Granado Castro

A handwritten signature in blue ink, appearing to be 'M. Díaz', with a long horizontal line extending to the right.

Fdo: Dra. Dña. Margarita Isabel Díaz de Alba

## ÍNDICE

	Página
<b>1. RESUMEN</b> .....	1
<b>2. ABSTRACT</b> .....	3
<b>3. INTRODUCCIÓN Y ANTECEDENTES</b> .....	5
<b>3.1. Contaminación del agua por metales pesados</b> .....	5
<b>3.2. Cromo</b> .....	6
<b>3.3. Usos de biosorbentes en la remediación de la contaminación del agua por metales pesados</b> .....	6
<b>3.4. Modelos cinéticos para el proceso de biosorción</b> .....	8
3.4.1. Modelo de pseudo-primer orden .....	9
3.4.2. Modelo de pseudo-segundo orden .....	9
3.4.3. Modelo cinético de Elovich .....	10
3.4.4. Modelo cinético de segundo orden de Ritchie's .....	10
3.4.5. Modelo de difusión intraparticular .....	11
3.4.6. Modelo cinético de primer orden reversible .....	11
<b>3.5. Modelos de isothermas para el equilibrio de biosorción</b> .....	11
3.5.1. Modelo de Langmuir .....	12
3.5.2. Modelo de Freundlich .....	12
3.5.3. Modelo de Temkin .....	13
<b>3.6. Parámetros termodinámicos para el proceso de biosorción</b> .....	13
<b>4. OBJETIVOS</b> .....	17
<b>5. MATERIAL Y MÉTODOS</b> .....	19
<b>5.1. Materiales, reactivos y equipos</b> .....	19
<b>5.2. Metodología de limpieza del material</b> .....	20
<b>5.3. Tratamientos previos realizados a la biomasa</b> .....	20
<b>5.4. Caracterización de la semilla de uva palomino fino:</b> <b>Determinación del <math>pH_{pzc}</math></b> .....	21
<b>5.5. Eliminación de la grasa de la biomasa</b> .....	22
<b>5.6. Preparación de la disolución reguladora</b> .....	23
<b>5.7. Preparación de las disoluciones de Cr(VI) (Disolución A)</b> .....	23
<b>5.8. Preparación de la disolución de control o blanco (Disolución B)</b> .....	24
<b>5.9. Ensayos para establecer la capacidad biosorbente de la biomasa</b> .....	24

<b>5.10. Determinación de la concentración de cromo mediante espectroscopía de absorción atómica con llama .....</b>	<b>26</b>
<b>5.11. Determinación de la concentración de cromo mediante espectrometría de emisión atómica con plasma de acoplamiento inductivo ICP-OES.....</b>	<b>27</b>
<b>5.12. Obtención del porcentaje de biosorción de Cr(VI) .....</b>	<b>28</b>
<b>5.13. Metodología para el estudio cinético del proceso de biosorción de Cr(VI) con la semilla de uva palomino fino .....</b>	<b>28</b>
<b>5.14. Metodología para el estudio de las isothermas en el proceso de biosorción de Cr(VI) con la semilla de uva palomino fino .....</b>	<b>30</b>
<b>5.15. Metodología para llevar a cabo el estudio termodinámico del proceso de biosorción de Cr(VI) con semilla de uva palomino fino .....</b>	<b>31</b>
<b>6. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....</b>	<b>33</b>
<b>6.1. Caracterización de la semilla de uva palomino fino: Determinación del <math>pH_{pzc}</math> .....</b>	<b>33</b>
<b>6.2. Comparación de la capacidad de biosorción de la semilla de uva palomino fino con materia grasa y después de su eliminación.....</b>	<b>34</b>
<b>6.3. Estudio cinético del proceso de biosorción de Cr(VI) con semilla de uva palomino fino .....</b>	<b>35</b>
<b>6.4. Estudio de las isothermas del proceso de biosorción de Cr(VI) con semilla de uva palomino fino .....</b>	<b>39</b>
<b>6.5. Estudio termodinámico del proceso de biosorción de Cr(VI) con semilla de uva palomino fino .....</b>	<b>44</b>
<b>7. CONCLUSIONES .....</b>	<b>47</b>
<b>8. BIBLIOGRAFÍA .....</b>	<b>I</b>

## 1. RESUMEN

En las últimas décadas se ha constatado que el incremento de la contaminación por metales pesados en ciertos ecosistemas, procede principalmente de las aguas residuales industriales. Este hecho es alarmante debido a la alta toxicidad, capacidad de bioacumulación y persistencia en el medio que presentan estos elementos. Entre los metales pesados destaca el Cr(VI), por ser uno de los de mayor toxicidad, pudiendo provocar graves enfermedades en los seres vivos. Es por esto que está aumentando el interés por encontrar metodologías capaces de reducir las concentraciones de este metal en las aguas residuales.

En la búsqueda de procesos que permitan retirar metales pesados del medio acuático, están surgiendo alternativas eficaces y de bajo coste, como la biosorción. Esta consiste en la interacción de una superficie sólida de naturaleza biológica (biosorbente) con un sorbato en disolución, provocando la reducción de la concentración del sorbato en la misma. En este proceso, los metales pueden unirse a los centros activos que tienen los materiales biológicos mediante diferentes mecanismos.

En este sentido, el presente estudio se ha centrado en caracterizar y modelizar el proceso de biosorción de Cr(VI) en aguas contaminadas, utilizando la semilla de uva palomino fino (*Vitis vinifera* 'Palomino') como biosorbente, la cual se ha demostrado en estudios previos que es eficaz para este elemento. Los ensayos se han llevado a cabo poniendo en contacto directo la biomasa con una disolución de Cr(VI) a pH 5,5; utilizando un agitador orbital (a 200 rpm durante un tiempo determinado) y temperatura controlada, evaluándose la eliminación del metal de la disolución mediante espectroscopía atómica.

Se ha estudiado el pH al cual la superficie de la biomasa tiene carga cero ( $\text{pH}_{\text{pzc}}$ ), para así establecer su afinidad por cationes o aniones en función de las características de la disolución, obteniéndose un valor de  $\text{pH}_{\text{pzc}}$  de 5,16. Se ha realizado también una comparación de la capacidad de biosorción de la biomasa con su contenido natural en aceites y grasas y sin grasas. En este caso se ha concluido que la capacidad de biosorción de la biomasa con el contenido en grasas es mayor que la de la biomasa a la que se le ha eliminado.

Se ha estudiado la cinética del proceso de biosorción, con el fin de describir la velocidad de retención del metal, ajustando los datos obtenidos a seis modelos cinéticos descritos en la bibliografía. Así, se concluye que el proceso de biosorción propuesto se ajusta mejor al modelo cinético de pseudo-primer orden ( $R^2 = 0,9743$ ) con una constante  $k_1$  igual a  $0,012 \text{ min}^{-1}$ .

Por otro lado, una vez alcanzado el equilibrio, este se ha descrito ajustándolo a diferentes modelos matemáticos (isotermas de sorción), con el fin de relacionar la cantidad de metal retenido por la biomasa con la cantidad que queda en la disolución a una temperatura dada. Se han ajustado los datos a tres modelos, encontrándose que el que mayor ajuste presenta es el modelo de isoterma de Freundlich ( $R^2 = 0,9943$ ) con un valor de  $K_f$  y  $n$  de 0,62 mg/g y 0,95 g/L, respectivamente.

Finalmente, se han cuantificado los parámetros termodinámicos para el proceso de biosorción, obteniéndose los valores:  $\Delta H^\circ = 3,89$  kJ/mol;  $\Delta S^\circ = 0,01$  kJ/mol·K;  $\Delta G^\circ = 0,94$  kJ/mol (18 °C), 0,89 kJ/mol (23°C) y 0,82 kJ/mol (30°C);  $E_a = 3,32$  kJ/mol; y una probabilidad de adherencia ( $S'$ ) de 0,023. Estos resultados indican, respectivamente, que el proceso es endotérmico, tiende ligeramente al desorden, que se alcanza el equilibrio para todas las temperaturas estudiadas y que el mecanismo de sorción predominante es la fisisorción.

Conocer estas características del proceso de biosorción de Cr(VI) mediante biomasa obtenida a partir de semilla de uva palomino fino permite aplicar el proceso de eliminación en aguas con una mayor eficacia.

## 2. ABSTRACT

Over the last few decades, it has been noted that the increase of heavy metal pollution in certain ecosystems is mainly due to wastewater from industries. This concern is alarming because of the high toxicity, bioaccumulation capacity and persistence in the medium of these elements. Cr(VI) is known as one of the most toxic metals since it can cause serious diseases in living organisms. Thus, there is an increasing interest in finding new methodologies to reduce the concentration of this metal in wastewater.

In this sense, biosorption is an efficient low cost alternative for sequestering metal ions from wastewater. This process is based on the interaction of a solid surface of biological nature (biosorbent) with a sorbate in solution, causing a reduction in the concentration of the sorbate in it. In this process, metals bind the active centers of the biological materials through different mechanisms.

This study is focused on characterizing and modelling the biosorption process of Cr(VI) in wastewater, using fine palomino grape seed (*Vitis vinifera* 'Palomino') as a biosorbent. The laboratory tests are carried out by bringing the biomass into contact with a solution of Cr(VI) at pH 5.5; using an orbital shaker (at 200 rpm) for a certain time and under controlled temperature, assessing the removal of metal from solution by atomic spectroscopy.

The pH at which the surface charge of the biomass is zero ( $\text{pH}_{\text{pzc}}$ ) was studied in order to establish its affinity for cations or anions in the solution and it was found to be 5.16. A comparison of the biosorption capacity of the biomass with and without its natural fat content was also carried out, concluding that this parameter was higher when using biomass with its natural fat content.

The kinetics of the biosorption process was studied in order to design the metal uptake rate, analyzing the experimental data by six different kinetic equations described in the literature. The pseudo-first order kinetic model represented the best correlation for the biosorption of Cr(VI) onto fine palomino grape seed ( $R^2 = 0.9743$ ) with a constant  $k_1$  of  $0.012 \text{ min}^{-1}$ .

On the other hand, various isotherm models were used for the mathematical description of the proposed biosorption process. It was observed that Freundlich model



exhibited the best fit to experimental data ( $R^2 = 0.9943$ ), with  $K_f$  and  $n$  values being 0.62 mg/g and 0.95 g/L, respectively.

Finally, the thermodynamic parameters for the biosorption process were also determined, obtaining the following values:  $\Delta H^0 = 3.89$  kJ/mol;  $\Delta S^0 = 0.01$  kJ/mol·K;  $\Delta G^0 = 0.94$  kJ/mol (18 °C), 0.89 kJ/mol (23 °C) and 0.82 kJ/mol (30 °C);  $E_a = 3.32$  kJ/mol; and a sticking probability ( $S'$ ) of 0.023. These results indicated that the process was endothermic, with increased randomness, the equilibrium was reached for all the studied temperatures and the predominant sorption mechanism was physisorption.

Once the biosorption process is fully characterized, the elimination of Cr(VI) from wastewater can be carried out with great efficiency.

### **3. INTRODUCCIÓN Y ANTECEDENTES**

#### ***3.1. Contaminación del agua por metales pesados***

En la actualidad se está produciendo un alarmante incremento de la contaminación en todos los compartimentos ambientales: terrestre, acuático y atmosférico [UN Environment, 2019]. Los altos niveles de contaminación afectan directamente a la salud de la Tierra, y por consiguiente a la de todos aquellos que viven en ella, desde el organismo más pequeño hasta los seres humanos. Si el aire que se respira, el agua que se bebe, o la tierra en la que se cultiva presentan altos niveles de contaminantes, estos acaban influyendo sobre los seres vivos que habitan el planeta [Ubilla y Yohannesse, 2017]. El origen de esta creciente contaminación se debe en gran medida al desarrollo industrial que se está viviendo en las últimas décadas [Suarez-Tamayo y Molina-Esquivel, 2014].

Existen muchos tipos de contaminantes, que se pueden clasificar según su naturaleza (biológicos, físicos o químicos). Dentro de los contaminantes químicos inorgánicos destacan los metales pesados. Estos metales son muy peligrosos debido a la alta toxicidad, capacidad de bioacumulación y persistencia en el medio que presentan [Zhang y col., 2018]. Por estas características tan peligrosas, actualmente están siendo muy estudiados los procesos capaces de disminuir sus concentraciones en el medio ambiente y, en especial, en el agua [Kang y col., 2016; Massoud y col., 2019; Verma y Kuila, 2019]. En general, algo que influye mucho en la toxicidad de estos metales pesados es su concentración. Aunque existen algunos como el níquel, hierro o cobre que son esenciales para la vida a bajas concentraciones [Sarwar y col., 2017], también existe otro grupo de metales pesados, entre los que se incluye el cromo (objeto de este estudio), que son altamente tóxicos incluso a niveles traza, aunque esto depende de su estado de oxidación [Edelstein y Ben-Hur, 2018].

Estos elementos se pueden encontrar de forma natural en el medio acuático usualmente a niveles traza, debido a que forman parte de la composición de suelos y rocas y, a causa de la erosión, se liberan al medio acuático [Londoño-Franco y col., 2016]. Pero, como se ha señalado, estas concentraciones pueden aumentar hasta niveles peligrosos debido a ciertas actividades antropogénicas como pueden ser, entre otras muchas, la agricultura, la minería o los procesos industriales.

### **3.2. Cromo**

Algunas de las actividades antropogénicas que producen más residuos de cromo son la industria textil (durante el curtido de pieles), la de fabricación de acero inoxidable o la de cromado. Estas industrias generan grandes excedentes de aguas residuales con altas concentraciones de cromo, que si no son debidamente tratadas acaban por llegar a los ecosistemas.

El cromo se puede encontrar en su forma trivalente Cr(III) o hexavalente Cr(VI). Cuando se encuentra en su forma trivalente es esencial para la vida, siempre y cuando se encuentre a baja concentración, por ejemplo, en el caso del metabolismo de la insulina para el cual es necesario [Lipko y Debski, 2018]. Sin embargo, en su forma hexavalente es tóxico incluso a niveles traza, pudiendo provocar problemas respiratorios, mutagénesis, disminución de los linfocitos del sistema inmunológico y teratogénesis [Elhosary y col., 2014].

Según la legislación vigente [BOE, 2002], la concentración máxima permitida de cromo en los vertidos industriales es de 5 mg/L para cromo total y 1 mg/L en el caso del cromo hexavalente.

Tal como ocurre con la mayoría de los metales pesados, y debido a la alta peligrosidad que presentan, se hace necesaria la búsqueda de metodologías capaces de disminuir la concentración de cromo en el medio ambiente y en especial en el agua.

### **3.3. *Uso de biosorbentes en la remediación de la contaminación del agua por metales pesados***

Debido a la necesidad de tratar las aguas contaminadas por metales pesados, ha ido tomando fuerza el uso de biosorbentes como remedio a este problema. Se trata de un proceso muy económico, ya que los biosorbentes pueden ser residuos biológicos como cáscaras de frutas, algas o semillas [Rangabhashiyam y Balasubramanian, 2019], preferiblemente aquellos que no necesiten modificaciones o tratamientos que eleven demasiado su precio. Estos residuos biológicos proporcionan una matriz sólida con la que es capaz de interaccionar el metal, provocando la disminución de la concentración de este en la disolución [Fomina y Gadd, 2014]. El metal interacciona con la matriz biológica mediante los centros activos que esta presenta, a través de diversos mecanismos, tales como: absorción, adsorción física, adsorción por intercambio iónico, formación de complejos, microprecipitación o quelación.

Debido a la gran variedad de mecanismos que pueden tener lugar en la interacción entre el metal y la matriz biológica, y dado que a veces pueden incluso producirse simultáneamente, se utiliza el término de biosorción para englobarlos a todos.

Los procesos de biosorción que utilizan residuos se encuentran dentro de las técnicas de biorremediación, las cuales consisten en utilizar algún tipo de material biosorbente, como hongos [Bano y col., 2017], plantas [Guerrero-Coronilla y col., 2015], microorganismos [Verma y Kuila, 2019] o derivados de ellos [Ibrahim y col., 2016], para conseguir disminuir la concentración de los contaminantes que se encuentran en el medio [González-Rojas, 2011].

De esta forma, es posible aprovechar los residuos de una empresa para eliminar los contaminantes de las aguas residuales que generan otras empresas. Así, lo que para unas industrias es un residuo, para otras es una forma de tratar aguas contaminadas. Además, ya que los costes no son muy elevados, las empresas los pueden utilizar sin que repercuta demasiado en su economía.

Se ha demostrado que en estos procesos de biosorción existen factores capaces de variar la capacidad de sorción que presenta el biosorbente empleado. Algunos de ellos son los siguientes:

- La naturaleza del biosorbente: el biosorbente puede estar vivo o muerto. Si está vivo se habla de procesos de bioacumulación, mientras que si está muerto se trata de procesos de biosorción [Fomina y Gadd, 2014]. Es más factible económicamente utilizar biosorbentes muertos o inertes, pues necesitan de un menor cuidado durante el proceso de biosorción.
- La temperatura: normalmente el incremento de la temperatura implica un aumento de la actividad de la carga superficial activa y de la energía cinética del biosorbente [Iliná y col., 2009]. Pero si el biosorbente se somete a una temperatura demasiado elevada, pueden tener lugar cambios en su estructura y textura que disminuyan su capacidad de biosorción [Fomina y Gad, 2014].
- El pH de la disolución acuosa contaminada: el valor de pH puede hacer que varíe la capacidad de biosorción, ya que este valor está relacionado con la carga superficial que presenta el biosorbente. Una de las formas de estudiar si el biosorbente tiene afinidad por los aniones o por los cationes es conociendo su  $pH_{pzc}$ . El  $pH_{pzc}$  se corresponde con el pH para el cual la carga de los centros

activos negativos y positivos de la biomasa se equilibra, es decir, se alcanza el punto de carga cero [Kapnisti y col., 2018].

- La presencia de iones competidores o contra-iones puede hacer que se dificulte la retención del metal por parte del biosorbente [Fomina y Gad, 2014].
- La cantidad de biosorbente en contacto con la disolución acuosa contaminada: un incremento de la relación entre cantidad de biomasa y volumen es capaz de mejorar la capacidad de biosorción del proceso, ya que aumenta el número de centros activos disponibles para reaccionar. No obstante, hay que tener en cuenta que un aumento desmedido de esta relación puede producir que las partículas de biosorbente se agreguen, disminuyendo su superficie y, por tanto, dificultando el proceso de biosorción [Kapnisti y col., 2018].
- El tamaño de partícula de la biomasa: está comprobado que existe una relación entre este tamaño y su capacidad de biosorción. A menor tamaño de partícula, mayor superficie de interacción y por tanto mayor capacidad de biosorción [Tejada-Tovar y col., 2015].

### ***3.4. Modelos cinéticos para el proceso de biosorción***

La cinética del proceso de biosorción, aplicada a la eliminación de metales, es capaz de describir la velocidad de retención del metal, siendo dependiente de las características físicas y químicas de este, del biosorbente y del sistema experimental. En este caso, la secuencia de etapas individuales del mecanismo de biosorción es la siguiente:

- 1) Transporte, mediante difusión, del metal desde la disolución acuosa hasta la película líquida que rodea al biosorbente.
- 2) Movimiento del metal a través de la interfaz líquido-biosorbente.
- 3) Difusión del metal en el biosorbente.
- 4) Interacción del metal con los sitios activos del biosorbente.

Un punto importante para el conocimiento de la dinámica de este proceso es la identificación de la estructura del biosorbente, esta información permite comprender mejor la interacción metal-biosorbente. En el caso de los biosorbentes de origen vegetal, la función de la pared celular es primordial, pues está formada principalmente por celulosa, hemicelulosa,

pectina y lignina [Tejada-Tovar y col., 2015], siendo la celulosa la principal estructura asociada a los procesos de biosorción. Otro punto clave es la afinidad por el agua que suelen presentar estos biosorbentes de origen vegetal, lo cual permite que la disolución acuosa entre en contacto con la pared celular y se favorezca que el metal sea retenido por la celulosa, hemicelulosa, pectina y/o lignina.

El estudio cinético del proceso de biosorción permite determinar la forma en la que es retenido el metal y los tiempos de reacción que son necesarios para alcanzar el equilibrio. A lo largo de los años se han propuesto numerosos modelos cinéticos de sorción, cuyo objetivo era describir este proceso y que pueden ser aplicados a la biosorción de metales. Algunos de ellos son los que se describen en los siguientes epígrafes.

### ***3.4.1. Modelo de pseudo-primer orden***

Este modelo de sorción de primer orden, cuya constante de velocidad no depende de la concentración, asume que el proceso es de tipo físico (fisisorción) [Flores-Alamo y col., 2015]. La ecuación de pseudo-primer orden, descrita por Lagergren en 1898 [Largitte y Pasquier, 2016], es expresada de la siguiente forma [Saha y Orving, 2010]:

$$\frac{dq}{dt} = k_1(q_e - q_t) \quad (1)$$

Donde  $q_t$  y  $q_e$  son las capacidades de sorción a un tiempo  $t$  y en el equilibrio, respectivamente, y cuyas unidades son mg/g. Y  $k_1$  es la constante de velocidad de pseudo-primer orden, cuya unidad es  $\text{min}^{-1}$ .

### ***3.4.2. Modelo de pseudo-segundo orden***

Este modelo de sorción de segundo orden asume que la retención de la especie de interés se produce mediante un proceso químico (quimisorción) [Flores-Alamo y col., 2015]. La ecuación de pseudo-segundo orden, descrita por Ho y McKay en el año 2000 [Martínez y col., 2013], se expresa de la siguiente manera [Saha y Orving, 2010]:

$$\frac{dq}{dt} = k_2(q_e - q_t)^2 \quad (2)$$

Donde  $q_e$  y  $q_t$  son las capacidades de sorción a un tiempo  $t$  y en el equilibrio (mg/g). Y  $k_2$  es la constante de velocidad de pseudo-segundo orden, cuya unidad es g/mg·min.

### 3.4.3. Modelo cinético de Elovich

Este modelo asume que el proceso de sorción es de tipo químico (quimisorción), su aplicación está asociada con procesos cinéticos lentos, cuya ecuación (descrita por Elovich y Zhabrova en 1939 [Souza y col., 2015]) se expresa de la siguiente forma [Önal, 2006]:

$$\frac{dq}{dt} = \alpha \cdot e^{(-\beta q_t)} \quad (3)$$

Donde  $q_t$  es la capacidad de sorción para un tiempo  $t$ , cuya unidad es mg/g,  $\alpha$  es la velocidad inicial de sorción, expresada en mg/g·min, y  $\beta$  es la constante de desorción relacionada con la superficie y la energía de activación para la quimisorción, cuya unidad es g/mg.

### 3.4.4. Modelo cinético de segundo orden de Ritchie's

Este modelo también es de segundo orden y asume que la velocidad de sorción solo depende de la fracción de centros activos libres del sorbente. La ecuación del modelo cinético de segundo orden de Ritchie's, descrita por Ritchie en 1977 [Largitte y Pasquier, 2016], se expresa de la siguiente manera [Cheung y col., 2001]:

$$\frac{d\theta}{dt} = k_2(1 - \theta)^2 \quad (4)$$

$$\theta = \frac{q_t}{q_e} \quad (5)$$

Donde  $q_t$  representa la capacidad de sorción para un tiempo  $t$  (mg/g),  $q_e$  es la capacidad de sorción en el equilibrio (mg/g) y  $k_2$  es la constante de Ritchie's ( $\text{min}^{-1}$ ).

### **3.4.5. Modelo de difusión intraparticular**

En este modelo se asume que la difusión en la película que se forma entre la disolución acuosa y el sorbente es despreciable, lo cual es válido siempre y cuando el sistema esté en agitación constante. La ecuación del modelo cinético de difusión intraparticular, que fue descrita por Weber y Morris en 1963 [Largitte y Pasquier, 2016], deriva de la segunda Ley de Fick y es la siguiente [Saha y Orving, 2010; Turco y col., 2019]:

$$q_t = k_{int} t^{\frac{1}{2}} \quad (6)$$

Donde  $q_t$  es la capacidad de sorción para un tiempo  $t$  (mg/g) y  $k_{int}$  es la constante de velocidad de la difusión intrapartícula (mg/g·min<sup>1/2</sup>).

### **3.4.6. Modelo cinético de primer orden reversible**

Este modelo se basa en la consideración de que la constante de velocidad de la reacción directa ( $k_1$ ) y la constante de velocidad de la reacción inversa ( $k_{-1}$ ) son iguales a la constante de velocidad de la reacción en el equilibrio [Ncibi y col., 2008]. La ecuación del modelo cinético de primer orden reversible es la que se muestra a continuación [Milmile y col., 2011]:

$$\frac{dq}{dt} = k_1(C_0 - q_t) - k_{-1} q_t \quad (7)$$

Donde  $k_1$  y  $k_{-1}$  se expresan en min<sup>-1</sup>,  $q_t$  es la capacidad de sorción para un tiempo  $t$  (mg/g) y  $C_0$  es la concentración inicial de sorbente en la disolución acuosa (mg/L).

## **3.5. Modelos de isothermas para el equilibrio de biosorción**

Como se ha comentado anteriormente, el proceso de sorción tiene lugar cuando existe afinidad entre una fase líquida (disolución acuosa) y una fase sólida (sorbente). Al existir esta afinidad, las especies disueltas contenidas en la disolución acuosa son atraídas por el sorbente, enlazándose entre sí hasta alcanzar el equilibrio [Okeola y Odebunmi, 2010]. Este equilibrio puede ser descrito mediante modelos matemáticos (isothermas de sorción), los cuales permiten relacionar la cantidad de sorbato retenido con la cantidad que queda en la disolución a una temperatura constante, una vez alcanzado el estado de equilibrio. Los modelos más utilizados



y que mejores resultados presentan son el modelo de Langmuir, de Freundlich y de Temkin [Do Nascimento y col., 2019; Pradhan y col., 2019; Vishan y col., 2019].

### **3.5.1. Modelo de Langmuir**

Este modelo se basa en cuatro suposiciones [Ortega y Núñez, 2012]:

- 1) La superficie del sorbente es homogénea.
- 2) Una vez que todos los sitios de unión están ocupados, ya no es posible que continúe la sorción. Es decir, este modelo supone que el sorbente tiene un número específico de centros activos a los que se puede unir el sorbato y, por tanto, en el equilibrio se produce la saturación.
- 3) El grado de recubrimiento se mantiene independiente del calor de sorción necesario por molécula.
- 4) Todos los centros activos del sorbente son iguales entre sí y la sorción de las moléculas es independiente de la ocupación de los centros activos vecinos.

La ecuación de la isoterma de Langmuir, descrita en 1918 [Agarwal y col., 2014], puede ser expresada de la siguiente forma [Turco y col., 2019]:

$$q_e = \frac{K Q_0 C_e}{1 + K C_e} \quad (8)$$

Donde  $q_e$  es la capacidad de sorción en el equilibrio (mg/g),  $K$  es la constante relacionada con la afinidad del sorbato a los sitios de enlace del sorbente (L/mg),  $Q_0$  representa la capacidad máxima de sorción en la monocapa (mg/g) y  $C_e$  es la concentración de sorbato en la fase líquida una vez se ha alcanzado el equilibrio (mg/L).

### **3.5.2. Modelo de Freundlich**

Este modelo asume que en ningún momento se alcanza un recubrimiento completo de la superficie del sorbente y que la energía de sorción disminuye de manera exponencial al aumentar la superficie recubierta por el sorbato [Cabrera-Capitán, 1975]. La ecuación de la isoterma de Freundlich, descrita en 1906 [Agarwal y col., 2014], puede ser expresada de la siguiente manera [Baral y col., 2009]:

$$q_e = K_f C_e^{\frac{1}{n}} \quad (9)$$

Donde  $q_e$  es la capacidad de sorción en el equilibrio (mg/g),  $K_f$  es la constante de equilibrio, la cual es indicativa de la capacidad de sorción relativa (mg/g) y  $n$  es una constante que indica la intensidad del proceso de sorción (g/L).

### 3.5.3. Modelo de Temkin

Partiendo de la isoterma de Langmuir se puede obtener la isoterma de Temkin. Para ello se establece la condición de que la energía de sorción decrece de forma lineal al incrementarse la superficie de sorbente que es recubierta por el sorbato [Cabrera-Capitán, 1975]. La ecuación de la isoterma de Temkin, descrita por Temkin y Pyzhev en 1940 [Samarghandi y col., 2009], puede ser expresada de la siguiente manera [Fontana y col., 2016; Kar y Equeenuddin, 2019]:

$$q_e = \left(\frac{RT}{b_T}\right) \log K_T + \left(\frac{RT}{b_T}\right) \log C_e \quad (10)$$

Donde  $q_e$  es la capacidad de sorción en el equilibrio (mg/g),  $R$  es la constante de los gases ideales (8,31 J/mol·K),  $T$  es la temperatura (K),  $K_T$  es la constante de equilibrio de unión (L/mg),  $b_T$  es la constante de la isoterma de Temkin (J/mol) y  $C_e$  es la concentración de sorbato en la fase líquida una vez se ha alcanzado el equilibrio.

### 3.6. Parámetros termodinámicos para el proceso de biosorción

Otro aspecto a tener en cuenta en la caracterización del proceso de biosorción se centra en las condiciones termodinámicas [Dallel y col., 2018; Liu y col., 2019]. Estas aportan información acerca del estado de equilibrio, si tiende al desorden o al orden, si el proceso que tiene lugar es exotérmico o endotérmico, su energía de activación o si se trata de un proceso de quimisorción o fisorción [Bazargan-Lari y col., 2014]. Los parámetros que aportan esta información son la variación de energía libre de Gibbs, la variación de entropía, la variación de entalpía, la energía de activación y la probabilidad de adherencia, respectivamente. Para

obtener la variación de entalpía, de entropía y de energía libre de Gibbs del proceso se utilizan las siguientes ecuaciones [Dallel y col., 2018]:

$$\Delta G^\circ = -RT \cdot \ln K_c \quad (11)$$

$$K_c = \frac{C_{Ae}}{C_e} \quad (12)$$

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ \quad (13)$$

Donde  $K_c$  es la constante de equilibrio termodinámica (L/g),  $\Delta G^\circ$  es la variación de energía libre de Gibbs del proceso (kJ/mol),  $\Delta H^\circ$  es la variación de entalpía (kJ/mol) del proceso,  $\Delta S^\circ$  es la variación de entropía del proceso (kJ/mol·K),  $C_{Ae}$  es la cantidad de sorbato retenido por el sólido en el equilibrio (mg/g) (que coincide con el valor de  $q_e$ ),  $C_e$  es la concentración de sorbato en la fase líquida una vez se ha alcanzado el equilibrio (mg/L),  $T$  es la temperatura a la que se realiza el ensayo de biosorción (K) y  $R$  es la constante de los gases ideales (8,31 J/mol·K).

Otro parámetro importante es la probabilidad de adherencia ( $S'$ ), que es una medida del potencial de un sorbato de permanecer retenido en el sorbente por tiempo indefinido. Su valor se puede encontrar en el rango  $0 < S' < 1$ , tal y como se describe en la *Tabla 3.1*. Para obtener esta probabilidad y la energía de activación, se utiliza la ecuación de Arrhenius modificada [Bazargan-Lari y col., 2014]:

$$S' = (1 - \theta) \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \quad (14)$$

$$\theta = 1 - \frac{C_e}{C_0} \quad (15)$$

Donde  $\theta$  es el grado de recubrimiento del sorbente,  $E_a$  es la energía de activación del proceso (J/mol),  $S'$  es la probabilidad de adherencia,  $C_e$  es la concentración de sorbato en la fase líquida una vez se ha alcanzado el equilibrio (mg/L),  $C_0$  es la concentración inicial del sorbato en la disolución (mg/L),  $T$  la temperatura a la que se realiza el ensayo de sorción (K) y  $R$  es la constante de los gases ideales (8,31 J/mol·K).

*Tabla 3.1. Características del proceso de sorción en función del valor de la probabilidad de adherencia ( $S'$ )*

Valor de $S'$	Tipo de sorción
$S' > 1$	El sorbato no se une al sorbente. No se produce sorción
$S' = 1$	Relación de adhesión lineal entre el sorbato retenido y el sorbente. Posible mezcla entre fisisorción y quimisorción
$S' = 0$	Adherencia indefinida del sorbato al sorbente. Predomina el mecanismo de quimisorción
$0 < S' < 1$	Adherencia favorable del sorbato al sorbente. Predomina el mecanismo de fisisorción

#### 4. OBJETIVOS

El objetivo general de este estudio es realizar una caracterización del proceso de biosorción de Cr(VI) en aguas contaminadas utilizando la semilla de la uva palomino fino (*Vitis vinifera* 'Palomino') como biosorbente. Es importante resaltar que esta biomasa es un residuo del proceso de vinificación, por lo que es fácil y económica de adquirir, teniendo en cuenta la gran tradición vitivinícola que tiene la provincia de Cádiz. Además, cabe destacar que en ensayos previos realizados con este biosorbente en presencia de aguas contaminadas por Cr(VI), ha demostrado una buena capacidad de sorción.

Para conseguir alcanzar este objetivo principal, se proponen las siguientes actividades a realizar:

- I. Cálculo de  $pH_{pzc}$  de la biomasa, para obtener información acerca de la afinidad del biosorbente por cationes o aniones en función del pH de la disolución que contiene el contaminante.
- II. Estudio comparativo de la capacidad de biosorción de Cr(VI) con semilla de uva palomino fino antes y después de someterla a un tratamiento de desgrasado.
- III. Caracterización y modelización del proceso de biosorción de Cr(VI) con la biomasa procedente de semilla de uva palomino fino desde el punto de vista cinético y mediante el estudio de las isothermas del equilibrio de sorción.
- IV. Evaluación de los parámetros termodinámicos, tales como variación de entalpía, de entropía y de energía libre de Gibbs, energía de activación y probabilidad de adherencia, que rigen el proceso de biosorción de Cr(VI) mediante residuos de semilla procedentes de la vinificación de uva palomino fino.

## 5. MATERIAL Y MÉTODOS

### 5.1. Materiales, reactivos y equipos

En la *Tabla 5.1* se muestran las especificaciones de los equipos y materiales utilizados en este Trabajo de Fin de Máster. Igualmente, en la *Tabla 5.2* se especifican la calidad, marca y país de fabricación de los reactivos usados.

*Tabla 5.1. Equipos o materiales utilizados en el presente trabajo*

Equipo o material	Especificaciones
Agitador orbital	HS 501 D, IKA Labortechnik, Alemania
Balanza	Mettler PM480, DeltaRange, Suiza
Bomba de vacío	D95, Dinko Instruments, España
Campana de flujo laminar	870 FL, Cruma, España
Centrífuga	Cencom II, J.P. Selecta, España
Equipo de espectroscopía de absorción atómica con llama	iCE 3000 series, Thermo Scientific, Estados Unidos
Equipo de espectrometría de emisión óptica de plasma acoplado inductivamente (ICP-OES)	Iris Intrepid, Termo Elemental, España
Equipo de refrigeración	PolyScience, Estados Unidos
Estufa calefactora	J.P. Selecta, España
Filtros de microfibra de vidrio	4,7 cm de diámetro, Merck Millipore Ltd., Irlanda
pH-metro	Basic 20, Crison, España
Tamiz grande	0,246 mm de tamaño de luz de paso, acero inoxidable, CISA, España
Tamiz pequeño	0,125 mm de tamaño de luz de paso, acero inoxidable, CISA, España
Trituradora	Kitchen Tools, SilverCrest, Alemania

Tabla 5.2. Reactivos utilizados en el presente trabajo

Nombre	Calidad	Marca	País de fabricación
Ácido acético ( $\text{CH}_3\text{COOH}$ )	Para análisis 96%	Merck	Alemania
Ácido clorhídrico ( $\text{HCl}$ )	Para análisis 37%	Panreac	España
Ácido nítrico ( $\text{HNO}_3$ )	Purísimo 69%	Panreac	España
Ácido nítrico ( $\text{HNO}_3$ )	Suprapur 65%	Merck	Alemania
Cloruro de sodio ( $\text{NaCl}$ )	Purísimo 99%	Panreac	España
Dicromato Potásico ( $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ )	Para análisis 99,9%	Merck	Alemania
Ftalato ácido de potasio ( $\text{KC}_8\text{H}_5\text{O}_4$ )	Purísimo 100%	Panreac	España
Hidróxido de sodio ( $\text{NaOH}$ )	Para análisis 98%	Panreac	Alemania
Mezcla de isómeros de hexano ( $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{CH}_3$ )	Preparativa HPLC	Carlo-Erba	España
Patrón estándar de 1000 mg/L de Cr	CertiPur ICP Standard	Merck	Alemania

### 5.2. Metodología de limpieza del material

La limpieza es un aspecto muy importante cuando se trabaja con metales a niveles traza. Un incidente de contaminación durante los ensayos puede dar lugar a resultados experimentales no válidos. Por eso hay que tener muy en cuenta la limpieza al realizar este tipo de experiencias. Por esta razón, durante el presente Trabajo de Fin de Master se siguió un procedimiento de limpieza minucioso.

El primer paso es lavar bien el material con agua y jabón, seguidamente se enjuaga varias veces con agua desionizada Milli-Ro. Luego se enjuaga tres veces con una disolución de 2 mol/L de  $\text{HNO}_3$  y, por último, de nuevo se realizan tres enjuagues con agua desionizada Milli-Ro, ya que se trabaja con metales a nivel de mg/L (ppm).

### 5.3. Tratamientos previos realizados a la biomasa

En el presente trabajo se ha usado como biomasa la semilla de uva palomino fino (*Vitis vinifera* 'Palomino') recolectada tras el proceso de vinificación. Antes de ser utilizada se lava con agua para eliminar los restos de suciedad, se seca en cámara de temperatura controlada a 40 °C y se tritura con molino criogénico. Tras esto, la biomasa se somete a un tamizado (*Ilustración 5.1*) con el objetivo de obtener una fracción homogénea de sólido, cuyo tamaño de partícula sea menor de 0,125 mm. Para ello, se realizan dos etapas consecutivas, primero

se tamiza utilizando un tamiz de 0,246 mm de tamaño de luz de paso y en segundo lugar se utiliza un tamiz de 0,125 mm de tamaño de luz de paso. Este tamizado en dos etapas evita la obturación del tamiz más pequeño por las partículas de mayor tamaño.



*Ilustración 5.1. Proceso de tamizado (tamiz de 0,246 mm de luz de paso)*

#### **5.4. Caracterización de la semilla de uva palomino fino: Determinación del $pH_{pzc}$**

La medida del  $pH_{pzc}$  se emplea para determinar el pH al cual la carga de la superficie de la biomasa es cero. Para ello se sigue el procedimiento propuesto por Dopico-Ramírez y col. [Dopico-Ramírez y col., 2016]. Por sextuplicado, se toman aproximadamente 0,200 g de biomasa, con tamaño de partícula menor de 0,125 mm, que se adicionan, respectivamente, en 6 recipientes de polietileno de baja densidad. A cada recipiente se le añaden 50 mL de una disolución de NaCl de 2 mmol/L y se ajustan los valores de pH a 2, 4, 6, 8, 10 y 12 respectivamente, mediante adición de HCl o NaOH de concentración 0,1 mol/L, tomando nota del valor exacto de pH ajustado ( $pH_{inicial}$ ). Los recipientes se agitan a 100 rpm durante 24 horas en un agitador orbital y a una temperatura constante de 23 °C. Todo este procedimiento se realiza a su vez por duplicado.

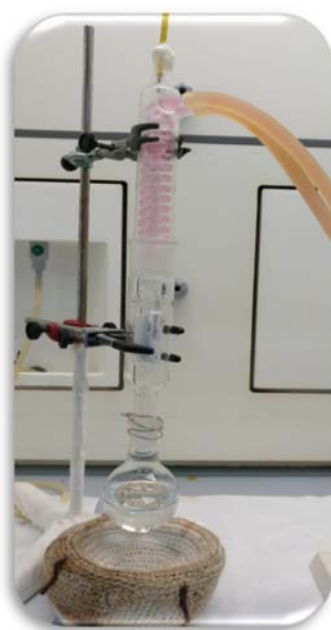
Tras 24 horas se mide el pH de la disolución sobrenadante, obteniéndose el  $pH_{final}$ . A continuación, se representan estos valores de  $pH_{final}$  (eje y) frente al  $pH_{inicial}$  (eje x) obteniéndose una curva. El punto de carga cero del sorbente, denominado  $pH_{pzc}$ , es el punto donde esta curva corta a la diagonal de la gráfica (recta  $y = x$ ).



### 5.5. Eliminación de la grasa de la biomasa

La eliminación de la grasa de la biomasa se realiza a través de una extracción Soxhlet (*Ilustración 5.2*), basada en el procedimiento descrito por Pereira [Pereira y col., 2017]. En primer lugar, se pesan 6 g de biomasa y se envuelven en papel de filtro, formando un cartucho, el cual es introducido en el extractor Soxhlet de 50 mL (*Ilustración 5.3*). A continuación, se conecta el Soxhlet a una columna de refrigeración, unida a su vez a un equipo de refrigeración, y a un matraz de fondo redondo de 250 mL. El matraz contiene un volumen de 130 mL de hexano, que es el extractante, y plato poroso.

Una vez está todo conectado y el equipo de refrigeración a una temperatura de 1 °C, se coloca una manta calefactora bajo el matraz de fondo redondo y se empieza a calentar. Cuando el hexano alcanza su temperatura de ebullición (68 °C), éste comienza a evaporarse y posteriormente a condensarse al entrar en contacto con la columna de refrigeración. Al condensarse se introduce dentro del Soxhlet, entrando en contacto de esta manera con la biomasa y extrayendo la grasa. El hexano continúa llenando el Soxhlet gota a gota, hasta que llega el momento en el que se produce un sifón y se vacía, este proceso de sifón se contabiliza como una extracción. El sistema se mantiene durante 9 horas, obteniéndose como resultado la biomasa sin grasa.



*Ilustración 5.2. Proceso de extracción Soxhlet    Ilustración 5.3. Cartucho dentro del Soxhlet*

### 5.6. Preparación de la disolución reguladora

En todos los ensayos de biosorción realizados en el presente trabajo se controla el pH de la fase acuosa mediante adicción de una disolución reguladora de pH 5,5 de ácido acético-acetato de sodio ( $\text{CH}_3\text{COOH}-\text{CH}_3\text{COONa}$ ) de concentración 1 mol/L. Para prepararla se añaden 30 mL de ácido acético en un vaso de precipitado, se añade hidróxido de sodio hasta alcanzar el pH 5,5 y finalmente se enrasa con agua desionizada Milli-Ro en un matraz de 500 mL. Para conservarla se introduce en un bote de polietileno de baja densidad de 500 mL y se almacena refrigerada hasta su uso.

### 5.7. Preparación de las disoluciones de Cr(VI) (Disolución A)

Para evitar posibles errores debido a la precipitación del metal, estas disoluciones se preparan el mismo día en el que se utilizan. La preparación de la disolución de Cr(VI) se realiza a partir de dicromato potásico ( $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ), y su concentración depende del ensayo a realizar. Para ello, se disuelve la cantidad de sal adecuada (según la concentración de metal deseada) con un poco de agua Milli-Ro, se añaden 25 mL de la disolución reguladora de ácido acético-acetato de sodio para alcanzar una concentración final de 0,1 mol/L, y finalmente se enrasa con agua Milli-Ro en un matraz de 250 mL. A continuación, se muestran los cálculos para obtener la cantidad de sal necesaria para preparar esta disolución, utilizando una concentración ejemplo de 1 mmol/L de Cr(VI):

$$1 \text{ mM} = \frac{n_{\text{Cr(VI)}}}{0,25 \text{ L}} \quad (16)$$

$$n_{\text{Cr(VI)}} = 0,25 \text{ mmoles} = 2,5 \cdot 10^{-4} \text{ moles de Cr(VI)} \quad (17)$$

$$2,5 \cdot 10^{-4} \text{ moles Cr(VI)} \cdot \frac{1 \text{ mol K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7}{2 \text{ mol Cr(VI)}} = 1,25 \cdot 10^{-4} \text{ moles K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \quad (18)$$

$$1,25 \cdot 10^{-4} \text{ moles K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \cdot \frac{294,19 \text{ g K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7}{1 \text{ mol K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7} = 0,0368 \text{ g K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \quad (19)$$

### **5.8. Preparación de la disolución de control o blanco (Disolución B)**

Para preparar esta disolución se añaden 10 mL de la disolución reguladora mencionada en el apartado 5.6 en un matraz de 100 mL y se enrasa con agua desionizada Milli-Ro. De esta manera, la disolución de control o blanco tiene la misma concentración de disolución reguladora que la Disolución A (0,1 mol/L), mencionada en el apartado 5.7. Esta disolución se prepara con el objetivo de conocer el comportamiento del sistema en ausencia de metal, pero con la misma matriz que la Disolución A.

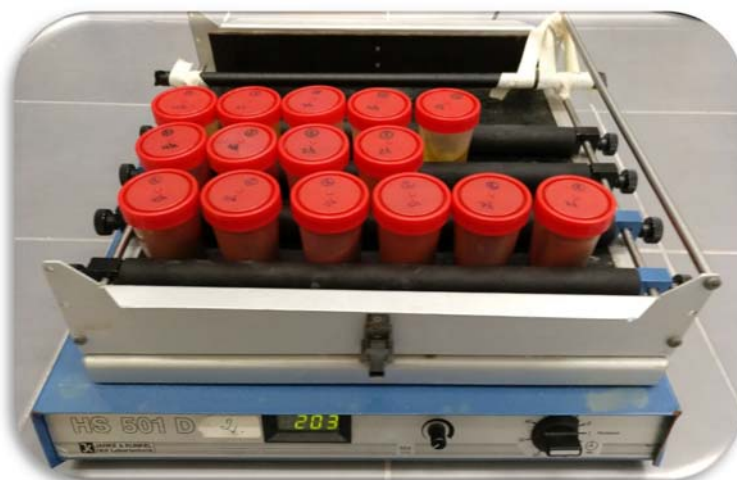
### **5.9. Ensayos para establecer la capacidad biosorbente de la biomasa**

Por cada ensayo se utilizan cuatro recipientes de polipropileno con tapón de rosca de 100 mL de capacidad. A tres de ellos se les añaden aproximadamente 0,75 g de biomasa y se anota el peso exacto, ya que es necesario conocerlo para los posteriores cálculos. Seguidamente, a dos de estos recipientes se les añaden 50 mL de Disolución A (recipientes 1 y 2), siendo réplicas el uno del otro. Al recipiente con biomasa restante (recipiente 3) se le añaden 50 mL de Disolución B. Por último, al que no tiene biomasa (recipiente 4), se le añaden 50 mL de Disolución A. Esto permite tener dos réplicas del proceso de biosorción de metal en contacto con la biomasa (recipientes 1 y 2) para estudiar la repetibilidad de cada experiencia. Además, al tener un recipiente en contacto solo con agua y reguladora (Disolución B) se puede determinar la cantidad de Cr(VI) que pudiera (si fuera el caso) aportar a la fase líquida la biomasa, así como la que pudiera contener la disolución reguladora. Finalmente, el análisis de la fase líquida del recipiente 4 permite conocer el comportamiento de la disolución metálica sin biomasa durante el tiempo que transcurre el ensayo y la concentración real de Cr(VI) que hay en ausencia de biomasa. Todo esto se resume en la *Ilustración 5.4*.



*Ilustración 5.4. Esquema ilustrado de la composición de los botes para los ensayos*

Tras esto, se mide el pH de cada uno y se llevan a un agitador orbital (*Ilustración 5.5*), donde las fases se mezclan con una velocidad de 200 rpm, durante el tiempo determinado por las características del ensayo y con control de la temperatura del laboratorio a 23 °C.



*Ilustración 5.5. Ensayos realizados en el agitador horizontal*

Tras la agitación, se mide el pH para comprobar que su valor se mantiene constante. A continuación, se filtran las disoluciones utilizando una placa filtrante acoplada a un matraz Kitasato, sobre la cual se ha colocado previamente un filtro de microfibra de vidrio de 4,7 cm de diámetro, y empleando para ello una bomba de vacío (*Ilustración 5.6*).



*Ilustración 5.6. Sistema de filtración*

Los filtrados obtenidos se preservan mediante acidificación con 100  $\mu\text{L}$  de ácido nítrico concentrado calidad suprapur, evitándose la precipitación del metal. Para finalizar, en cada caso, se realizan las diluciones descritas en la *Tabla 5.3* necesarias para su posterior análisis mediante espectroscopía de absorción atómica con llama.

*Tabla 5.3. Diluciones realizadas a los filtrados obtenidos en función de la concentración de Cr(VI) inicial añadida en los diferentes ensayos*

Fase sólida	Fase líquida	Cr(VI) 0,25 mM	Cr(VI) 0,5 mM	Cr(VI) 1 mM	Cr(VI) 1,5 mM
<b>Semilla de uva palomino fino (<i>Vitis vinifera</i>)</b>	Disolución A	Sin Dilución	Sin Dilución	1:4	1:4
	Disolución A	Sin Dilución	Sin Dilución	1:4	1:4
	Disolución B	Sin Dilución	Sin Dilución	Sin Dilución	Sin Dilución
<b>Sin sólido</b>	Disolución A	1:4	1:10	1:10	1:20

#### **5.10. Determinación de la concentración de cromo mediante espectroscopía de absorción atómica con llama**

La determinación de la concentración de cromo de las disoluciones se realiza empleando un equipo de espectroscopía de absorción atómica con llama (AAS) (*Ilustración 5.7*). Antes de comenzar a medir, es necesario optimizar los diversos parámetros del equipo, como la altura del mechero, el flujo de gas oxidante y el flujo de combustible. Tras llevar a cabo dicha optimización, se comienza midiendo las disoluciones patrón que permiten realizar la recta de calibrado. A continuación, se miden los extractos obtenidos de los ensayos detallados en el apartado 5.9. En todo momento se emplean las condiciones instrumentales que aconseja el equipo para el análisis de cromo (longitud de onda de 375,78 nm y tamaño de rendija de entre 2,7 a 0,8 nm).



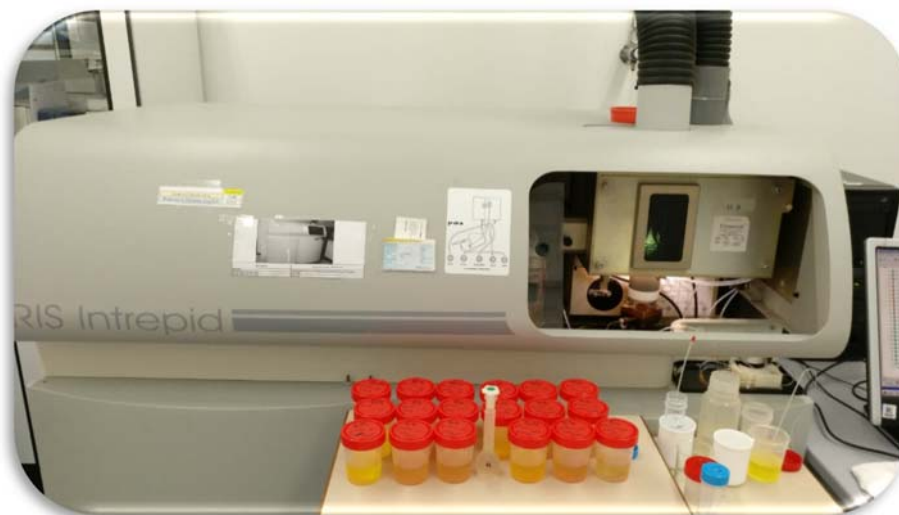
*Ilustración 5.7. Equipo de espectroscopía de absorción atómica con llama empleado*

Para seleccionar las concentraciones de los patrones de la recta de calibrado se comprueba, en primer lugar, la sensibilidad que tiene el equipo en las condiciones óptimas de medida y a partir de estos datos se diseña la recta. Para preparar las disoluciones estándar de la recta se realiza una disolución intermedia de 50 mg/L de cromo, pues se parte de una disolución estándar de 1000 mg/L de Cr(VI). A partir de esta disolución de 50 mg/L se toman los volúmenes adecuados para preparar cada patrón, cuyas concentraciones finales son 0; 0,5; 1; 1,5; 2; 2,5; 3; 5 y 6 mg/L de Cr(VI). Este volumen se lleva a un matraz de polipropileno de 25 mL, se le añade la cantidad adecuada de ácido nítrico suprapur concentrado, para tener una concentración de 0,03 mol/L, y se enrasa con agua Milli-Ro.

#### ***5.11. Determinación de la concentración de cromo mediante espectrometría de emisión atómica con plasma de acoplamiento inductivo ICP-OES***

A lo largo del presente trabajo, a causa de diversos problemas técnicos con el equipo de AAS, algunas de las determinaciones de las concentraciones de cromo se realizan con un equipo de emisión atómica con atomización con plasma de acoplamiento inductivo (ICP), equipado con un espectrómetro de emisión óptico (OES) (*Ilustración 5.8*). Debido a este cambio de equipo, se utilizan patrones con otras concentraciones (0; 0,5; 2,5; 5; 10; 30; 40; 60

mg/L de Cr(VI)), para realizar la recta de calibrado. Además, en este caso no es necesario diluir las disoluciones resultantes de los ensayos descritos en el apartado 5.9.



*Ilustración 5.8. Equipo de ICP-OES*

#### **5.12. Obtención del porcentaje de biosorción de Cr(VI)**

Una vez obtenidos los valores de la concentración inicial de metal en la disolución metálica  $C_0$  (mg/L) y de la concentración metálica que queda en disolución tras el periodo de agitación en presencia de biomasa  $C_t$  (mg/L), se puede calcular el porcentaje de biosorción utilizando la siguiente ecuación:

$$\% \text{ biosorción} = \frac{C_0 - C_t}{C_0} \cdot 100 \quad (20)$$

#### **5.13. Metodología para el estudio cinético del proceso de biosorción de Cr(VI) con la semilla de uva palomino fino**

Para llevar a cabo el estudio cinético del proceso de biosorción de Cr(VI) con la semilla de uva palomino fino, los ensayos se realizan siguiendo el protocolo descrito en el apartado 5.9. En total se realizan 10 ensayos por duplicado, en los que la Disolución A tiene una

concentración de Cr(VI) de 1 mmol/L. Lo único que varía entre estos 10 ensayos es el tiempo de agitación, realizándose a 15, 45, 60, 120, 240, 420, 480, 600, 720 y 960 min.

Para calcular los valores de  $q_t$  (capacidad de biosorción para cada tiempo en mg/g) y  $q_e$  (capacidad de biosorción en el equilibrio en mg/g), se utiliza la siguiente ecuación:

$$q_t = \frac{(C_0 - C_t) \cdot V}{m} \quad (21)$$

Donde  $C_0$  es la concentración inicial de metal que hay en la disolución (mg/L),  $C_t$  es la concentración a un tiempo  $t$  de metal que hay en la disolución (mg/L),  $V$  es el volumen de disolución metálica que se pone en contacto con el biosorbente (L) y  $m$  es la cantidad de biomasa que está en contacto con la disolución metálica (g).

Una vez calculado el valor de  $q_t$  para cada tiempo, se puede determinar el valor de  $q_e$ , como el valor de  $q_t$  una vez alcanzado el equilibrio. Finalmente, con estos valores se representan las ecuaciones linealizadas (Tabla 5.4) de cada uno de los modelos cinéticos descritos en la introducción, empleando el software Microsoft Excel (2010).

Tabla 5.4. Ecuaciones linealizadas de los modelos cinéticos utilizados y su representación gráfica

Modelo cinético	Ecuación linealizada	Representación (y vs x)
Pseudo-primer orden	$\log(q_e - q_t) = \log q_e - \frac{k_1 \cdot t}{2,303}$	$\log(q_e - q_t) \text{ vs } t$
Pseudo-segundo orden	$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e}$	$\frac{t}{q_t} \text{ vs } t$
Elovich	$q_t = \frac{1}{\beta} \ln(\alpha\beta) + \frac{1}{\beta} \ln(t)$	$q_t \text{ vs } \ln t$
Segundo orden de Ritchie's	$\frac{q_e}{q_e - q_t} = 1 + k_2 t$	$\frac{q_e}{q_e - q_t} \text{ vs } t$
Difusión intraparticular	$\log q_t = \log k_{int} + 0,5 \log t$	$\log q_t \text{ vs } \log t$
Primer orden reversible	$\ln(1 - U_t) = -(k_1 + k_{-1}) \cdot t$ $U_t = \frac{C_0 - C_t}{C_0 - C_e}$	$\ln(1 - U_t) \text{ vs } t$



#### 5.14. Metodología para el estudio de las isothermas en el proceso de biosorción de Cr(VI) con la semilla de uva palomino fino

Para la obtención de las isothermas del proceso de biosorción de Cr(VI) con la semilla de uva palomino fino se sigue el procedimiento expuesto en el apartado 5.9. Para ello se realizan experimentos por duplicado con cuatro concentraciones diferentes de metal: 0,25; 0,5; 1 y 1,5 mmol/L de Cr(VI), y cada uno de ellos se realiza a 7 tiempos de agitación: 15, 45, 60, 120, 240, 420 y 600 min.

Una vez obtenidos los valores de  $C_0$  y de  $C_t$  para cada tiempo y cada concentración, se vuelve a calcular la  $q_t$  mediante la ecuación 21 descrita en el apartado 5.12. El valor de  $q_e$  se corresponde con el valor de  $q_t$  en el tiempo en el que se alcanza el equilibrio. En total se obtienen cuatro valores de  $q_e$ , uno por cada concentración inicial de metal. Con estos valores, se utiliza el software Microsoft Excel (2010) para representar las ecuaciones linealizadas de los modelos de isothermas descritos en la introducción (Tabla 5.5), para cada uno de los cuatro experimentos, evaluando cuál de ellos se ajusta mejor al sistema estudiado.

Tabla 5.5. Ecuaciones linealizadas de los modelos de isothermas utilizados y su representación gráfica

Modelo de isoterma	Ecuación linealizada	Representación (y vs x)
Langmuir	$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{Q_0 \cdot K} + \frac{C_e}{Q_0}$	$\frac{C_e}{q_e}$ vs $C_e$
Freundlinch	$\log(q_e) = \log(K_f) + \frac{1}{n} \log(C_e)$	$\log q_e$ vs $\log C_e$
Temkin	$q_e = R \log(K_T) + B \log(C_e)$ $B = \frac{R \cdot T}{b_T}$	$q_e$ vs $\log C_e$

### **5.15. Metodología para llevar a cabo el estudio termodinámico del proceso de biosorción de Cr(VI) con semilla de uva palomino fino**

Para realizar este estudio se sigue el procedimiento descrito en el apartado 5.9 utilizando una concentración de metal de 1 mmol/L y un tiempo de agitación de 7 horas. En total se realizan, por duplicado, tres ensayos a diferentes temperaturas (18 °C, 23 °C y 30 °C). De este modo se puede estudiar el efecto de la temperatura sobre el proceso de biosorción y obtener los parámetros termodinámicos del sistema estudiado. Para obtener la variación de entalpía y entropía se utiliza el software Microsoft Excel (2010), que permite representar, una vez linealizada, la expresión que resulta de combinar las ecuaciones 11 y 13 del apartado 3.6:

$$\ln K_c = \left( \frac{\Delta S^\circ}{R} \right) - \left( \frac{\Delta H^\circ}{R} \right) \cdot \frac{1}{T} \quad (22)$$

$$K_c = \frac{C_{Ae}}{C_e} \quad (23)$$

Los parámetros de variación de entalpía y entropía se calculan representando  $\ln K_c$  frente a  $1/T$ , siendo la pendiente  $-\Delta H^\circ/R$  y la ordenada en el origen  $\Delta S^\circ/R$ . La variación de energía libre de Gibbs ( $\Delta G^\circ$ , en kJ/mol) se obtiene a través de la ecuación de la energía libre de Gibbs descrita en el apartado 3.6 (ecuación número 13) de la introducción.

La energía de activación y la probabilidad de adherencia se obtienen con la ayuda del software Microsoft Excel (2010), representando gráficamente la ecuación de Arrhenius modificada (ecuación 14 del apartado 3.6) linealizada:

$$\ln(1 - \theta) = \ln S' + \frac{E_a}{R} \cdot \frac{1}{T} \quad (24)$$

$$\theta = 1 - \frac{C_e}{C_0} \quad (25)$$

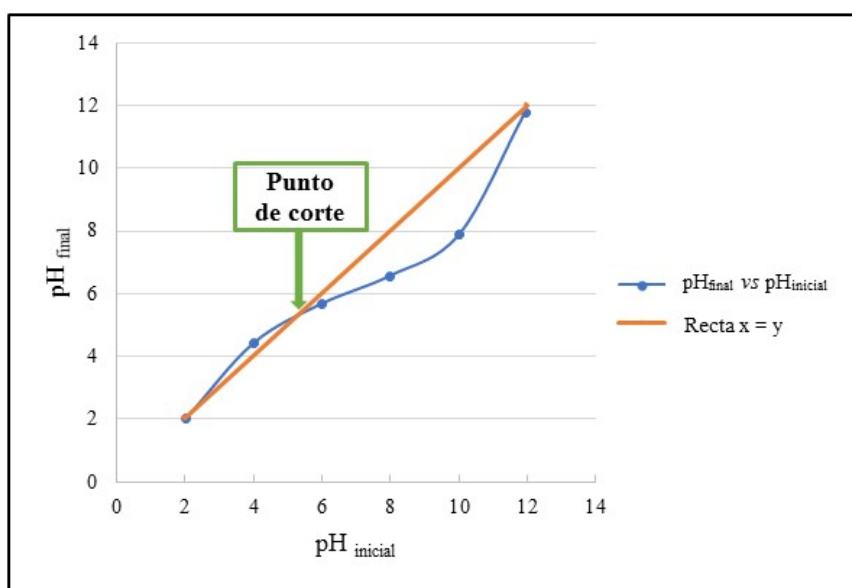
En este caso se representa  $\ln(1-\theta)$  frente a  $1/T$ , correspondiéndose el valor de la pendiente de la curva obtenida con  $E_a/R$  y el valor de la ordenada en el origen con  $\ln S'$ .

## 6. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

### 6.1. Caracterización de la semilla de uva palomino fino: Determinación del $pH_{pzc}$

El pH de la fase líquida en un proceso de sorción es un factor muy importante. La carga en la superficie del sorbente es el resultado del equilibrio entre los iones  $H^+$  y  $OH^-$  retenidos, así como de las reacciones hidrolíticas que ocurren en la interfase. El  $pH_{pzc}$  permite determinar el valor de pH al cual las cargas positivas y negativas de la superficie de la biomasa se equilibran [Kapnisti y col., 2018]. Este valor es importante, ya que aporta información acerca de la afinidad del biosorbente por un catión o un anión, en función del pH que tenga la fase líquida. Si el pH de la disolución es mayor que el  $pH_{pzc}$ , la superficie del biosorbente está cargada negativamente, favoreciéndose la interacción con aquellas especies que tengan carga positiva. Por el contrario, si el pH de la disolución es menor que el  $pH_{pzc}$ , la superficie del biosorbente está cargada positivamente, favoreciéndose la interacción con las especies con carga negativa [Dopico-Ramirez y col., 2016].

Siguiendo el procedimiento descrito en el apartado 5.4, se obtuvieron los valores de pH al inicio y después de las 24 horas de agitación. En la *Figura 6.1* se representa la curva de  $pH_{final}$  frente a  $pH_{inicial}$  junto con la diagonal (recta  $y = x$ ), obteniéndose un valor de  $pH_{pzc}$  de 5,16 como el punto de intersección entre ambas curvas.



*Figura 6.1. Representación de la curva  $pH_{final}$  frente a  $pH_{inicial}$  y valor del pH en el punto de carga cero ( $pH_{pzc}$ )*

Gracias a esta determinación se puede concluir que cuando el pH de la disolución es mayor de 5,16 se está favoreciendo la interacción electrostática entre la biomasa de semilla de uva palomino fino (cargada negativamente) y cualquier catión presente en la disolución.

## ***6.2. Comparación de la capacidad de biosorción de la semilla de uva palomino fino con materia grasa y después de su eliminación***

En el proceso de eliminación del contenido en aceites y grasas, descrito en el apartado 5.5, se pesaron 6,0003 g de biosorbente y tras 9 horas de extracción (87 extracciones en total), se obtuvieron 4,7451 g del mismo. Esto indica que la semilla de uva palomino fino presenta aproximadamente un 21% de grasa. Para realizar la comparación de la capacidad de biosorción de la semilla sin desgrasar y la semilla desgrasada, se llevaron a cabo dos ensayos por duplicado, siguiendo el procedimiento descrito en el apartado 5.9. Para realizar estos ensayos se mantuvieron constantes los siguientes parámetros:

- Concentración de biosorbente: 15 g/L
- Concentración inicial de metal: 1 mmol/L
- pH de la disolución metálica: 5,5
- Tamaño de partícula: < 0,125 mm
- Temperatura: 23 °C
- Tiempo de agitación: 8 horas
- Velocidad de agitación: 200 rpm

La selección de estos parámetros se realizó en base a un estudio previo, en el que se aplicó un diseño de experimentos factorial  $2^3$  para estudiar las condiciones óptimas de biosorción de la semilla con Cr(VI). Este diseño de experimentos mostró que el pH óptimo para dicho proceso es 5,5; el tiempo de agitación es 8 horas y la concentración del biosorbente es 15 g/L.

Una vez fueron realizados los dos ensayos, se evaluaron los porcentajes de biosorción mediante la ecuación 20, descrita en el apartado 5.12. Así, se obtuvo que la semilla de uva palomino fino sin contenido en aceites y grasas presentaba un porcentaje de biosorción de  $85,1 \pm 1,2$  %, frente al  $91,4 \pm 0,3$  % que presentaba la semilla de uva palomino fino con grasas. Esto parece indicar que la presencia de estos compuestos grasos en la semilla de uva

palomino fino favorece el proceso de biosorción. Por tanto, los siguientes estudios se realizaron con la biomasa sin desgrasar.

### **6.3. Estudio cinético del proceso de biosorción de Cr(VI) con semilla de uva palomino fino**

Para llevar a cabo este estudio se realizaron los ensayos descritos en el apartado 5.13, manteniéndose constantes los siguientes parámetros:

- Biomasa: semilla de uva palomino fino sin desgrasar
- Concentración de biosorbente: 15 g/L
- Concentración inicial de metal: 1 mmol/L
- pH de la disolución metálica: 5,5
- Tamaño de partícula: < 0,125 mm
- Temperatura: 23 °C
- Velocidad de agitación: 200 rpm

Tras realizar los ensayos se obtuvieron los porcentajes medios de biosorción de Cr(VI), cuya representación gráfica se muestra en la *Figura 6.2*. En esta representación se puede ver como los valores máximos de sorción se empiezan a alcanzar en torno a los 420 min. Para establecer el tiempo de equilibrio, se realizó un contraste de hipótesis de comparación de dos medias experimentales entre los valores de sorción de este primer tiempo de 420 min y el siguiente valor de 600 min. Del test realizado se concluyó, con un nivel de confianza del 95%, que no existen diferencias significativas entre ambos valores. Por tanto, se alcanza el equilibrio para un tiempo de 420 min (7 h), ya que tiempos mayores no mejoran significativamente la eficacia del proceso.

A continuación, se calculó la capacidad de biosorción para cada tiempo en mg/g ( $q_t$ ) y la capacidad de biosorción en el equilibrio en mg/g ( $q_e$ ). Para realizar el cálculo de  $q_t$  se utilizó la ecuación 21, descrita en el apartado 5.13. Una vez fueron obtenidos los valores de  $q_t$  para cada tiempo de agitación (*Tabla 6.1*), se seleccionó el valor de  $q_e$  como el valor de  $q_t$  al cual se había alcanzado el equilibrio, es decir, el valor de  $q_t$  a los 420 min. Por tanto, el valor de  $q_e$  es de 3,164 mg/g.

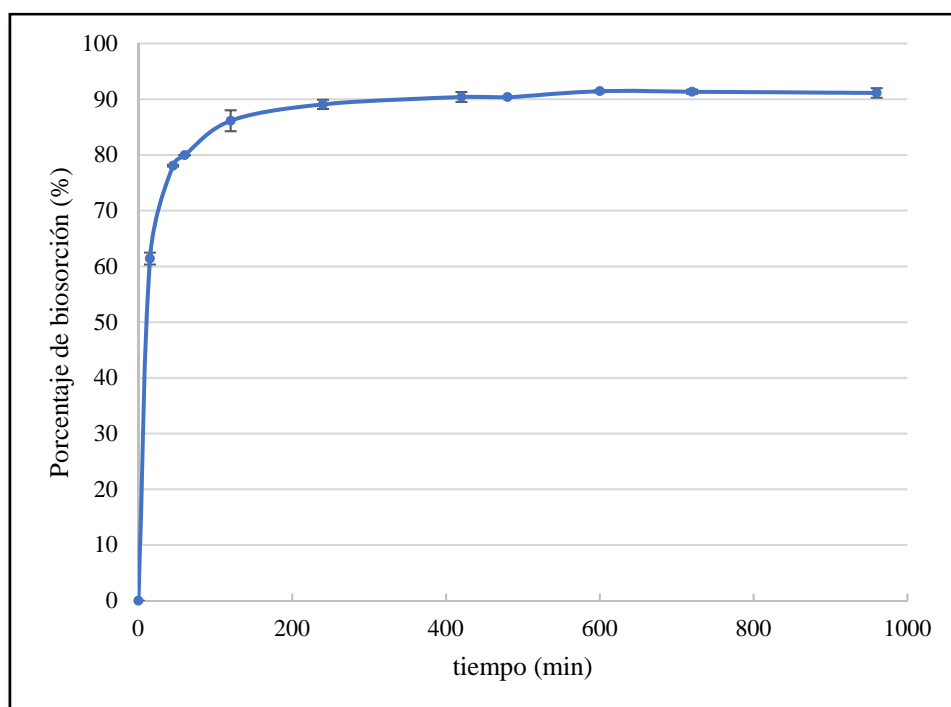


Figura 6.2. Porcentaje medio de biosorción de Cr(VI) ( $n=2$ ) frente al tiempo de agitación

Tabla 6.1. Capacidad de biosorción ( $q_t$ ) de la semilla de uva palomino fino en función del tiempo de agitación ( $n=2$ ). Capacidad de biosorción en el equilibrio ( $q_e$ )

Tiempo de agitación (min)	$q_t$ (mg/g)	Desviación estándar
15	2,109	0,038
45	2,680	0,005
60	2,745	0,000
120	2,951	0,064
240	3,105	0,027
<b>420</b>	<b><math>3,164 = q_e</math></b>	<b>0,031</b>
480	3,154	0,000
600	3,152	0,008
720	3,210	0,010
960	3,144	0,030

Calculados los valores de  $q_t$  y  $q_e$  se pueden ajustar los datos experimentales a los diferentes modelos cinéticos, mediante el uso del software Microsoft Excel, teniendo en

cuenta que un alto valor del coeficiente de correlación está indicando que el modelo describe adecuadamente la cinética del proceso. Los parámetros y los coeficientes de correlación obtenidos para cada modelo se muestran en la *Tabla 6.2*. Como se puede observar, los modelos que presentaron un mejor ajuste de los datos experimentales fueron el de pseudo-primer orden (*Figura 6.3*), el de primer orden reversible (*Figura 6.4*) y el de Elovich (*Figura 6.5*). De todos ellos, el que tuvo un mayor coeficiente de correlación fue el modelo de pseudo-primer orden con un valor de  $R^2$  de 0,9743. Este modelo cinético implica que el mecanismo predominante en el proceso de biosorción es la fisisorción [Flores-Alamo y col., 2015].

*Tabla 6.2. Resultados del ajuste de los datos experimentales a los diferentes modelos cinéticos estudiados*

Modelo cinético	Ecuación linealizada	Valores de las constantes	$R^2$
Pseudo-primer orden	$\log(q_e - q_t) = \log q_e - \frac{k_1}{2,303} \cdot t$	$k_1 = 0,012 \text{ min}^{-1}$	0,9743
Pseudo-segundo orden	$\frac{t}{q_t} = \left( \frac{1}{k_2 q_e^2} \right) + \frac{t}{q_e}$	v.n.	0,8593
Elovich	$q_t = \frac{1}{\beta} \text{Ln}(\alpha\beta) + \frac{1}{\beta} \text{Ln } t$	$\alpha = 11121 \text{ mg/g} \cdot \text{min}$ $\beta = 5,179 \text{ g/mg}$	0,8775
Segundo orden de Ritchie's	$\frac{q_e}{q_e - q_t} = 1 + k_2 \cdot t$	$k_2 = 10,951 \text{ min}^{-1}$	0,6898
Difusión intraparticular	$\log q_t = \log k_{int} + 0,5 \log t$	$k_{int} = 2,146 \text{ mg/g} \cdot \text{min}^{1/2}$	0,8373
Primer orden reversible	$\text{Ln}(1 - U_t) = -(k_1 + k_{-1}) \cdot t$ $U_t = \frac{C_0 - C_t}{C_0 - C_e}$	$k_1 = 0,283 \text{ min}^{-1}$ $k_{-1} = 0,451 \text{ min}^{-1}$	0,9516

v.n.: Valor negativo. El valor de esta constante no se incluyó en la tabla por ser negativo e ilógico respecto del valor esperado.

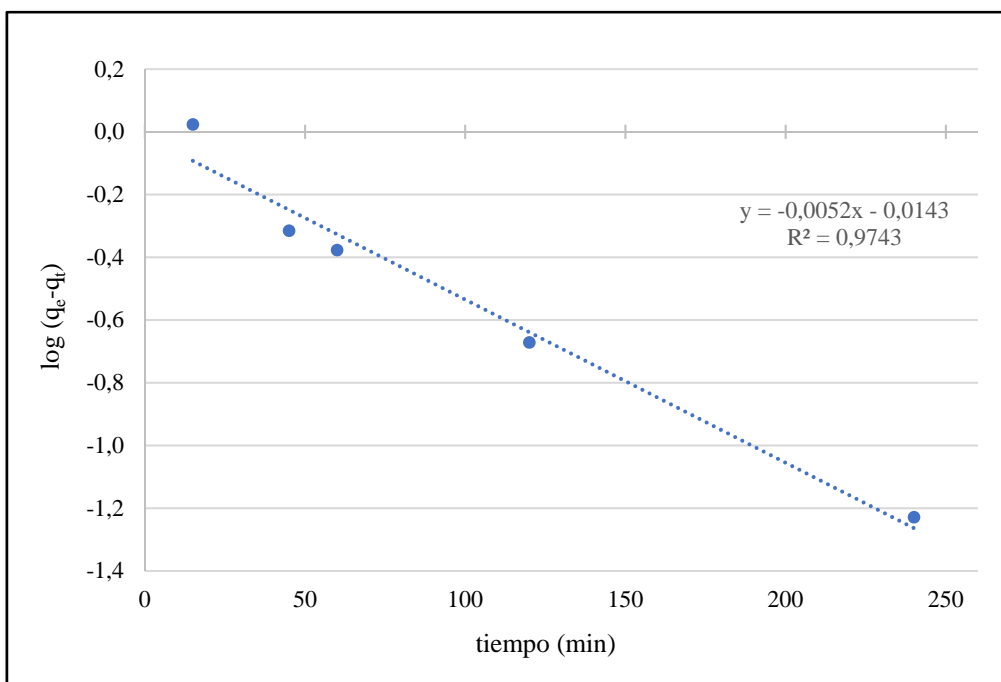


Figura 6.3. Ajuste lineal de los datos experimentales al modelo de pseudo-primer orden

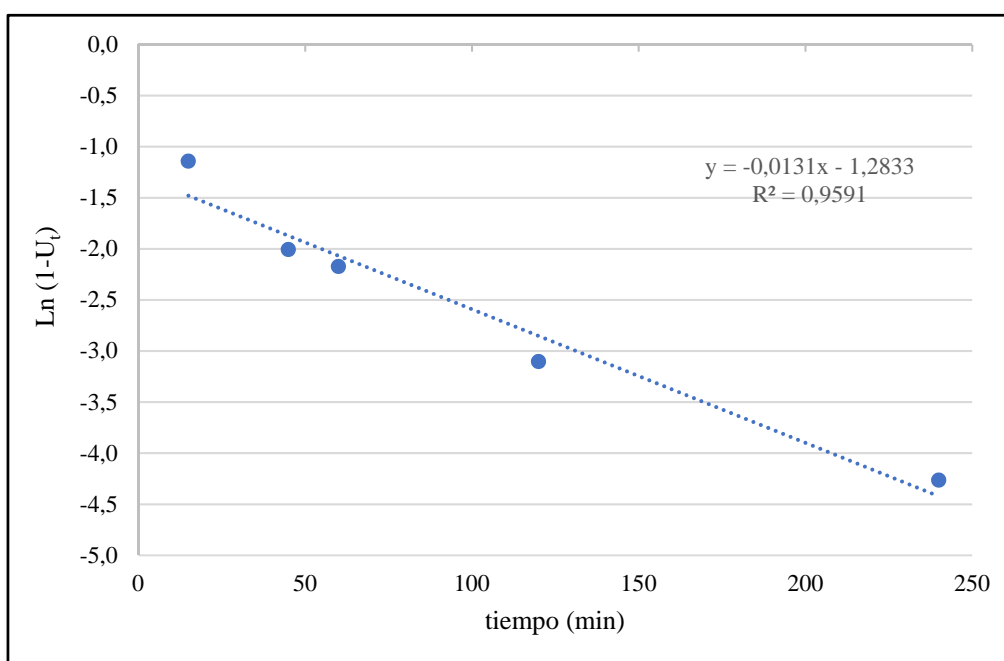


Figura 6.4. Ajuste lineal de los datos experimentales al modelo de primer orden reversible



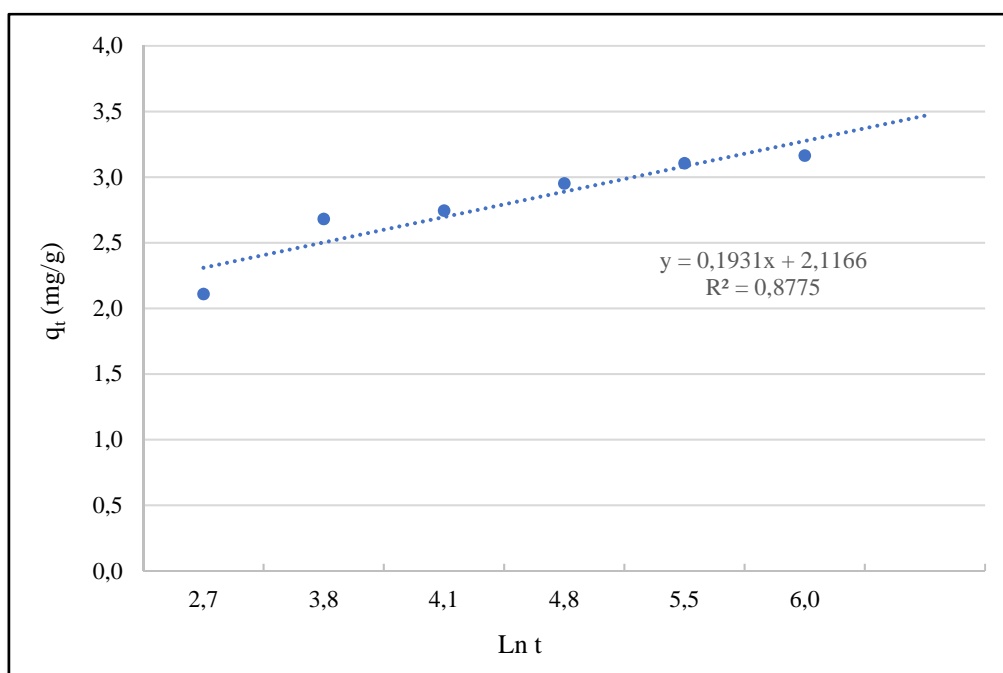


Figura 6.5. Ajuste lineal de los datos experimentales al modelo de Elovich

#### 6.4. Estudio de las isothermas del proceso de biosorción de Cr(VI) con semilla de uva palomino fino

Para obtener las isothermas del proceso se siguió el procedimiento descrito en el apartado 5.14, donde se estudió la evolución de cuatro concentraciones de metal con el tiempo, y se mantuvieron constantes los siguientes parámetros:

- Biomasa: semilla de uva palomino fino sin desgrasar
- Concentración de biosorbente: 15 g/L
- pH de la disolución metálica: 5,5
- Tamaño de partícula: < 0,125 mm
- Temperatura: 23 °C
- Tiempos: 15, 45, 60, 120, 240, 420 y 600 min
- Velocidad de agitación: 200 rpm

Las concentraciones iniciales de Cr(VI) utilizadas en cada uno de los ensayos fueron las siguientes: 0,25; 0,5; 1 y 1,5 mmol/L. Los datos obtenidos de porcentaje de biosorción se muestran en la *Tabla 6.3*. Al representar los porcentajes de biosorción frente al tiempo de

agitación se observó como el equilibrio se volvía a alcanzar a los 420 min, para las cuatro concentraciones estudiadas (Figura 6.6).

Tabla 6.3. Porcentajes de biosorción de Cr(VI) con semilla de uva palomino fino para diferentes tiempos de agitación y concentraciones iniciales de metal (n=2)

Tiempo de agitación (min)	Porcentaje de biosorción (%)			
	Cr(VI) 0,25 mM	Cr(VI) 0,5 mM	Cr(VI) 1 mM	Cr(VI) 1,5 mM
0	0 ± 0,0	0 ± 0,0	0 ± 0,0	0 ± 0,0
15	73,2 ± 0,2	72,5 ± 0,2	61,4 ± 1,1	60,1 ± 0,5
45	81,4 ± 0,6	83,9 ± 0,1	78,1 ± 0,2	77,6 ± 0,4
60	83,0 ± 2,2	86,0 ± 0,0	80,0 ± 0,0	81,4 ± 0,4
120	86,0 ± 0,3	88,5 ± 0,1	86,1 ± 1,9	87,3 ± 0,3
240	89,4 ± 0,5	89,9 ± 0,3	89,1 ± 0,8	90,0 ± 0,3
420	90,4 ± 0,5	91,0 ± 0,1	90,4 ± 0,9	91,6 ± 0,0
600	90,7 ± 0,0	91,7 ± 0,0	91,5 ± 0,2	92,0 ± 1,0

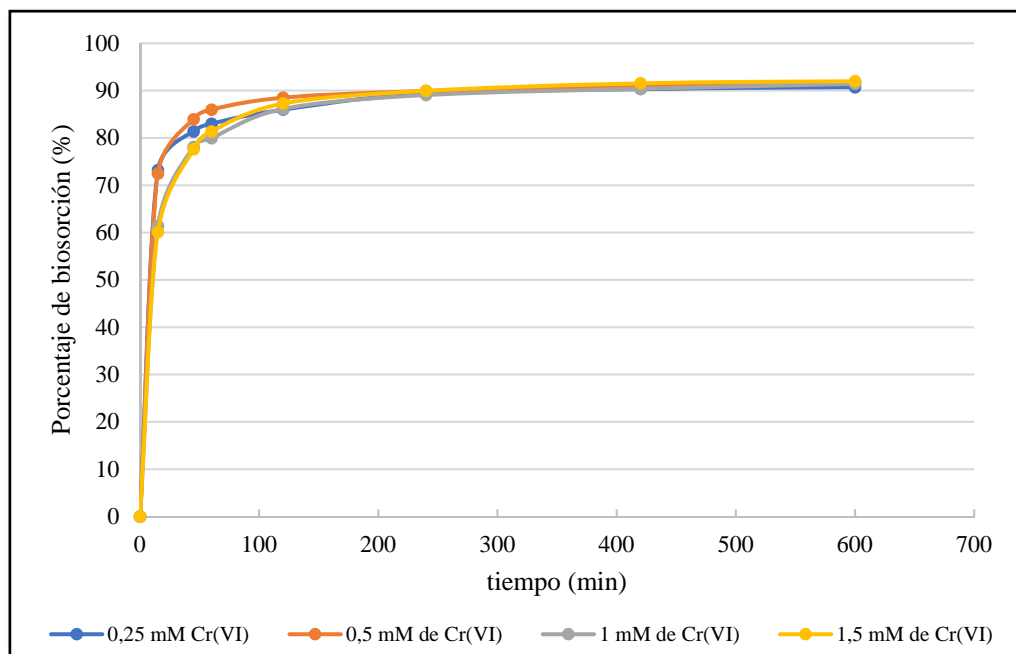


Figura 6.6. Isotermas de biosorción de Cr(VI) para diferentes concentraciones iniciales de metal

A continuación, de la misma manera que en el apartado anterior, se calculó el valor de  $q_t$  para cada uno de los estudios y se seleccionaron los valores de  $q_e$  (Tabla 6.4), datos necesarios para evaluar el ajuste de los datos experimentales a los modelos de isothermas descritos en la introducción.

*Tabla 6.4. Capacidad de biosorción de la semilla de uva palomino fino ( $q_t$ ) y capacidad de biosorción en el equilibrio ( $q_e$ ) en función de la concentración inicial de metal y el tiempo de agitación ( $n=2$ )*

Tiempo de agitación (min)	$q_t$ (mg/g)			
	Cr(VI) 0,25 mM	Cr(VI) 0,5 mM	Cr(VI) 1 mM	Cr(VI) 1,5 mM
15	$0,650 \pm 0,002$	$1,318 \pm 0,003$	$2,109 \pm 0,038$	$3,125 \pm 0,023$
45	$0,722 \pm 0,005$	$1,521 \pm 0,002$	$2,680 \pm 0,005$	$3,916 \pm 0,018$
60	$0,747 \pm 0,000$	$1,557 \pm 0,000$	$2,745 \pm 0,000$	$4,086 \pm 0,021$
120	$0,767 \pm 0,003$	$1,610 \pm 0,002$	$2,951 \pm 0,064$	$4,311 \pm 0,015$
240	$0,803 \pm 0,005$	$1,629 \pm 0,006$	$3,105 \pm 0,027$	$4,453 \pm 0,019$
<b>420</b>	<b><math>0,831 \pm 0,005 = q_e</math></b>	<b><math>1,648 \pm 0,001 = q_e</math></b>	<b><math>3,164 \pm 0,031 = q_e</math></b>	<b><math>4,568 \pm 0,000 = q_e</math></b>
600	$0,819 \pm 0,008$	$1,668 \pm 0,000$	$3,152 \pm 0,008$	$4,519 \pm 0,047$

Con los valores de  $q_t$ ,  $q_e$  y la concentración final en el tiempo de equilibrio ( $C_e$ ) para cada concentración inicial de metal, se ajustaron los datos a los diferentes modelos de isothermas, empleando el software Microsoft Excel. Los parámetros y los coeficientes de correlación de cada modelo se muestran en la Tabla 6.5. Como se puede observar a partir del valor de  $R^2$ , el modelo al que mejor se ajustó el proceso de biosorción es el de Freundlinch, con un  $R^2$  de 0,9943. Esto indica que la energía de sorción disminuye de forma exponencial al incrementarse la superficie recubierta por el sorbato y también que no se alcanza en ningún momento el recubrimiento completo de la superficie de la biomasa [Cabrera-Capitán, 1975; Pérez y col., 2011]. Estos datos se han representado en las Figuras 6.7 a 6.9.

Tabla 6.5. Resultados del ajuste de los datos experimentales a los diferentes modelos de isotermas estudiados

Modelo de isoterma	Ecuación linealizada	Valores de las constantes	R <sup>2</sup>	Figura
Langmuir	$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{Q_0 \cdot K} + \frac{C_e}{Q_0}$	v.n.	0,3351	6.7
Freundlinch	$\log(q_e) = \log(K_f) + \frac{1}{n} \log(C_e)$	$K_f = 0,62 \text{ mg/g}$ $n = 0,95 \text{ g/L}$	0,9943	6.8
Temkin	$q_e = B \log K_T + B \log C_e$ $B = \frac{R \cdot T}{b_T}$	$K_T = 0,97 \text{ L/mg}$ $b_T = 475,10 \text{ J/mol}$	0,9315	6.9

v.n.: Valor negativo. El valor no se incluyó en la tabla por ser negativo e ilógico respecto al esperado.

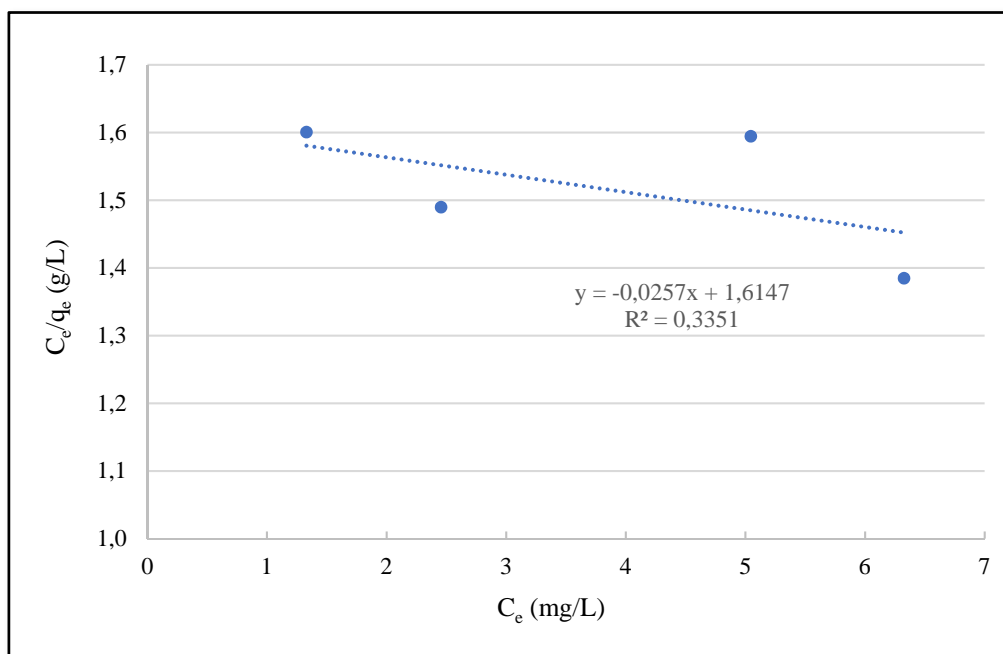


Figura 6.7. Ajuste lineal de los datos experimentales al modelo de Langmuir

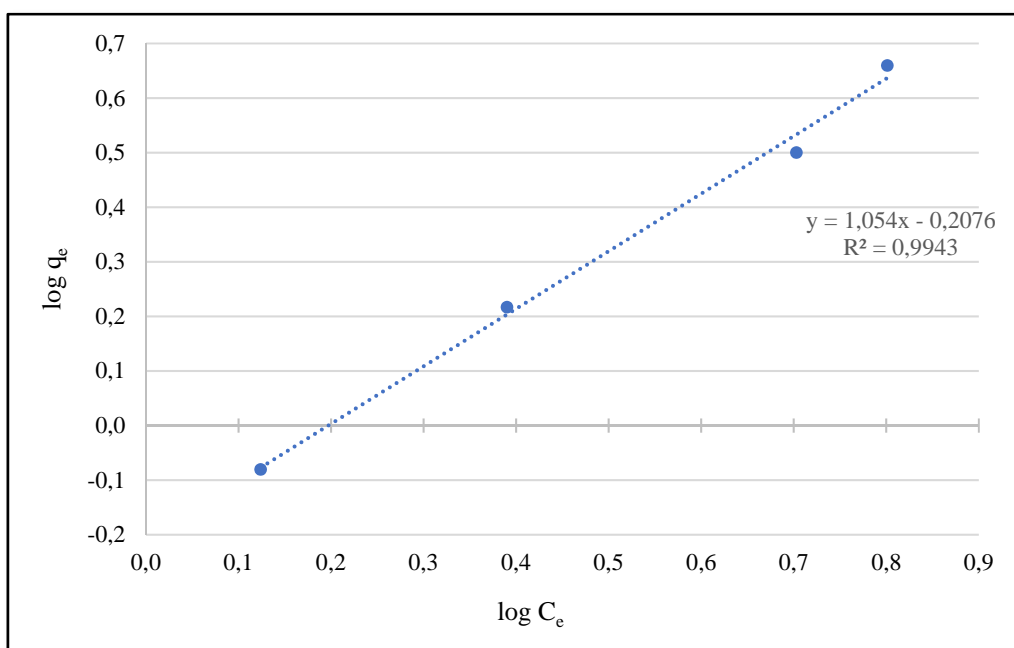


Figura 6.8. Ajuste lineal de los datos experimentales al modelo de Freundlich

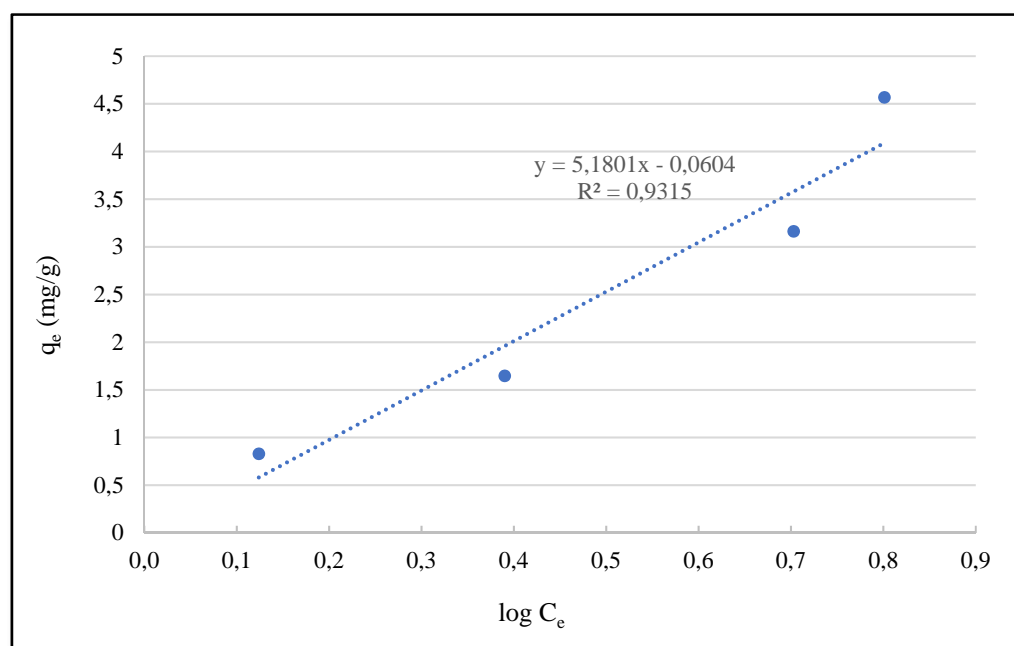


Figura 6.9. Ajuste lineal de los datos experimentales al modelo de Temkin

### 6.5. Estudio termodinámico del proceso de biosorción de Cr(VI) con semilla de uva palomino fino

Para determinar los parámetros termodinámicos del proceso de biosorción, tales como la variación de entalpía ( $\Delta H^\circ$ ), de entropía ( $\Delta S^\circ$ ) y de energía libre de Gibbs ( $\Delta G^\circ$ ), la energía de activación ( $E_a$ ) y la probabilidad de adherencia ( $S'$ ), se siguió el procedimiento descrito en el apartado 5.15. Tras realizar los ensayos se procedió a calcular el valor de  $q_e$ , obteniéndose para 18 °C (291 K) un valor de 3,192 mg/g, para 23 °C (296 K) un valor de 3,077 mg/g y para 30 °C (303 K) un valor de 3,241 mg/g. A partir de estos datos y de la concentración de metal en el equilibrio ( $C_e$ ) a cada temperatura (4,712 mg/L; 4,402 mg/L; 4,486 mg/L, respectivamente) se obtuvo la constante de equilibrio termodinámica ( $K_c$ ). Representando el valor de  $\ln K_c$  frente a la inversa de la temperatura se obtuvo una recta (Figura 6.10) en la que la pendiente se correspondía con  $-\Delta H^\circ/R$  (-468,01 K) y la ordenada en el origen con  $\Delta S^\circ/R$  (1,2204), de acuerdo con la ecuación 22 del apartado 5.15.

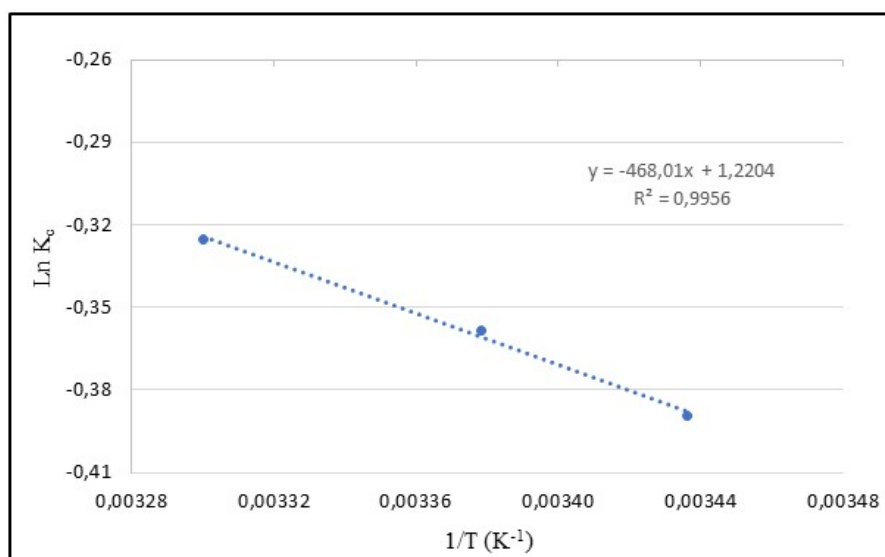


Figura 6.10. Representación de  $\ln K_c$  frente a la inversa de la temperatura y su ajuste lineal por mínimos cuadrados

A partir de la pendiente y la ordenada en el origen se obtuvo que la variación de entalpía del proceso es 3,89 kJ/mol y la variación de entropía es 0,01 kJ/mol·K. Con estos valores y usando la ecuación 13 del apartado 3.6 se obtuvo una variación de energía libre de Gibbs de 0,94 kJ/mol para 18 °C, 0,89 kJ/mol para 23 °C y 0,82 kJ/mol para 30 °C. También se obtuvo de la representación que, a mayor temperatura mayor constante de equilibrio termodinámica

y, por tanto, mayor capacidad de biosorción de Cr(VI) en presencia de biomasa de semilla de uva palomino fino.

Para determinar la probabilidad de adherencia y la energía de activación se utilizaron los valores de  $C_e$  y  $C_0$  obtenidos anteriormente. Estos valores se sustituyeron en la ecuación 25, descrita en el apartado 5.15, calculándose el grado de recubrimiento del biosorbente ( $\theta$ ). Una vez obtenido este dato para cada temperatura, se representó el valor de  $\ln(1-\theta)$  frente a la inversa de dicha temperatura y se realizó un ajuste lineal por mínimos cuadrados (Figura 6.11). De esta manera se obtuvo una recta cuya pendiente ( $E_a/R$ ) se correspondía con un valor de 399,62 y cuya ordenada en el origen ( $\ln S'$ ) se correspondía con un valor de -3,7893, de acuerdo con la ecuación 24 del apartado 5.15. Así, se obtuvo que la energía de activación fue de 3,32 kJ/mol y la probabilidad de adherencia fue de 0,023.

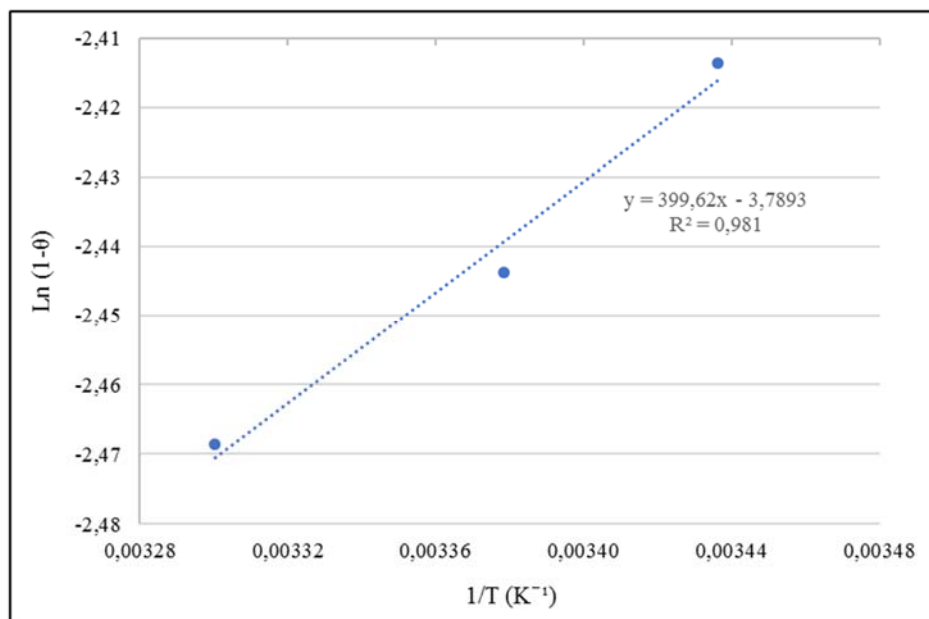


Figura 6.11.  $\ln(1-\theta)$  frente a la inversa de la temperatura y su ajuste lineal por mínimos cuadrados para el cálculo de la energía de activación y la probabilidad de adherencia

El valor positivo de variación de entalpía indicó que el proceso de biosorción es endotérmico y el bajo valor positivo de entropía significó que el sistema tendía ligeramente al desorden. El valor tan cercano a cero de la variación de energía libre de Gibbs confirmó que se había llegado al equilibrio. Por último, el valor de la probabilidad de adherencia estaba comprendido entre 0 y 1, concluyéndose que el proceso de biosorción es de tipo físico [Bazargan-Lari y col., 2014], confirmando los resultados obtenidos previamente en el estudio cinético sobre el mecanismo del proceso.

## 7. CONCLUSIONES

De los resultados obtenidos durante la realización del presente Trabajo Fin de Máster, se obtienen las siguientes conclusiones:

- Se ha realizado un estudio del pH al cual la carga neta de la superficie de la biomasa de semilla de uva palomino fino (*Vitis vinifera* 'Palomino') es cero. Este valor de pH en el punto de carga cero ( $pH_{pzc}$ ) es de 5,16. Esto indica que a pH superiores se favorecerá la interacción electrostática de la biomasa estudiada con los cationes presentes en la disolución.
- Se ha comparado la capacidad de biosorción de la biomasa procedente de semilla de uva palomino fino antes y después de eliminar su contenido natural en aceites y grasas, mostrando una mayor capacidad de biosorción el material sin desgrasar.
- Se ha realizado el estudio cinético del proceso de biosorción de Cr(VI) con biomasa de semilla de uva palomino fino, obteniéndose que dicho proceso se ajusta de manera más satisfactoria al **modelo de pseudo-primer orden**, con un  $R^2$  de 0,9743 y una constante de velocidad  $k_1$  de  $0,012 \text{ min}^{-1}$ . Esto indica que la sorción se da como una reacción química de primer orden, donde la constante de velocidad no depende de la concentración, implicando que el proceso es de tipo físico (fisisorción).
- Se ha establecido que el tiempo necesario para alcanzar el equilibrio en el proceso de biosorción de Cr(VI) con semilla de uva palomino fino sucede después de 7 horas de contacto entre las fases mediante agitación.
- Se ha llevado a cabo un estudio de las isothermas del equilibrio de biosorción de Cr(VI) con biomasa procedente de semilla de uva palomino fino, resultando un mejor ajuste para el **modelo de Freundlich**, con un  $R^2$  de 0,9943, cuyas constantes  $K_f$  y  $n$  tienen un valor de 0,62 mg/g y 0,95 g/L, respectivamente. Esto quiere decir que la energía de sorción disminuye de forma exponencial al incrementarse la superficie recubierta por metal retenido y, también, que no se alcanza en ningún momento el recubrimiento completo de la superficie de la biomasa de semilla de uva.



- Se han cuantificado los parámetros termodinámicos del proceso de biosorción de Cr(VI) en presencia de residuos de semilla de uva palomino fino, obteniéndose unos valores de variación de entalpía ( $\Delta H^\circ$ ) de 3,89 kJ/mol; variación de entropía ( $\Delta S^\circ$ ) de 0,01 kJ/mol·K; variación de la energía libre de Gibbs ( $\Delta G^\circ$ ) para 18 °C de 0,94 kJ/mol, para 23 °C de 0,89 kJ/mol y para 30 °C de 0,82 kJ/mol; una energía de activación ( $E_a$ ) de 3,32 kJ/mol y una probabilidad de adherencia ( $S'$ ) de 0,023. De ello se concluye que el proceso de sorción es endotérmico, tiende al desorden, permite alcanzar el equilibrio y se confirma nuevamente que se produce mediante un mecanismo predominante de fisisorción.

## 8. BIBLIOGRAFÍA

- Agarwal, A. K., Kadu, M. S., Pandhurnekar, C. P. y Muthreja, I. L. (2014). Langmuir, Freundlich and BET Adsorption Isotherm Studies for Zinc ions onto coal fly ash. *International Journal of Application or Innovation in Engineering and Management*, 3(1), 64-71.
- Bano, A., Hussain, J., Akbar, A., Mehmood, K., Anwar, M., Hasni, M. S., Ullah, S., Sajid, S. y Ali, I. (2018). Biosorption of heavy metals by obligate halophilic fungi. *Chemosphere*, 199, 218-222.
- Baral, S. S., Das, N., Chaudhury, G. R. y Das S. N. (2009). A preliminary study on the adsorptive removal of Cr(VI) using seaweed, *Hydrilla verticillata*. *Journal of Hazardous Materials*, 171, 358-369.
- Bazargan-Lari, R., Zafarani, H. R., Bahrololoom, M. E. y Nemati, A. (2014). Removal of Cu(II) ions from aqueous solutions by low-cost natural hydroxyapatite/chitosan composite: Equilibrium, kinetic and thermodynamic studies. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 45, 1642-1648.
- Boletín Oficial del Estado, núm. 170, de 3 de junio de 2002, Ley Orgánica 5/2002, sobre vertidos de aguas residuales industriales a los sistemas públicos de saneamiento, 26180-26187.
- Cabrera-Capitán, F. (1975). Estudio de la adsorción isoterma de aniones ortofosfato por óxidos metálicos existentes en la naturaleza. Tesis Doctoral. Universidad de Sevilla. Centro de Edafología y Biología Aplicada del Cuarto, del Consejo Superior de Investigaciones Científicas.
- Cheung, C. W., Porter, J. F. y Mckay, G. (2001). Sorption kinetic analysis for the removal of cadmium ions from effluents using bone char. *Water Research*, 35(3), 605-612.
- Dallel, R., Kesraoui, A. y Seffen, M. (2018). Biosorption of cationic dye onto "Phragmites australis" fibers: Characterization and mechanism. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 6, 7247-7256.
- Do Nascimento, J. M., de Oliveira, J. D., Rizzo, A. C. L. y Leite, S. G. F. (2019). Biosorption Cu (II) by the yeast *Saccharomyces cerevisiae*. *Biotechnology Reports*, 20.
- Dopico-Ramírez, D., León-Fernández, V., Díaz-López, C., Peña-Sartorio, E. y Céspedes-Sánchez, I. (2016). Meollo del bagazo: caracterización físico-química y potencialidades como biosorbente de especies catiónicas en solución. *ICIDCA sobre los Derivados de la Caña de Azúcar*, 50(2), 29-34.
- Edelstein, M. y Ben-Hur, M. (2018). Heavy metals and metalloids: Sources, risks and strategies to reduce their accumulation in horticultural crops. *Scientia Horticulturae*, 234, 431-444.
- Elhosary, N., Maklad, A., Soliman, E., El-Ashmawy, N. y Oreby, M. (2014). Evaluation of

oxidative stress and DNA damage in cement and tannery workers in Egypt. *Inhal Toxicol*, 26(5), 289-298.

- Flores-Alamo, N., Solache-Ríos, M. J., Gómez-Espinosa, R. M. y García-Gaitán, B. (2015). Estudio de adsorción competitiva de cobre y zinc en solución acuosa utilizando Q/PVA/EGDE. *Revista Mexicana de Ingeniería Química*, 14(3), 801-811.
- Fomina, M. y Gadd, G. M. (2014). Biosorption: current perspectives on concept, definition and application. *Bioresource Technology*, 160, 3-14.
- Fontana, K. B., Lenzi, G. G., Watanabe, E. R. L. R., Lenzi, E. K., Pietrobelli, J. A. M. T. y Chaves, E. S. (2016). Biosorption and Diffusion Modeling of Pb(II) by Malt Bagasse. *International Journal of Chemical Engineering*, 2016, 1-11.
- González-Rojas, E. H. (2011). Concepto y estrategias de biorremediación. *Inge@UAN*, 1(1), 20-29.
- Guerrero-Coronilla, I., Morales-Barrera, L. y Cristiani-Urbina, E. (2015). Kinetic, isotherm and thermodynamic studies of amaranth dye biosorption from aqueous solution onto water hyacinth leaves. *Journal of Environmental Management*, 152, 99-108.
- Ibrahim, W. M., Hassan, A. F. y Azab, Y. A. (2016). Biosorption of toxic heavy metals from aqueous solution by Ulva lactuca activated carbon. *Egyptian Journal of Basic and Applied Sciences*, 3, 241-249.
- Iliná, A., Martínez-Hernández, J. L., Segura-Ceniceros, E. P., Villarreal-Sánchez, J. A. y Gregorio-Jáuregui, K. M. (2009). Biosorción de arsénico en materiales derivados de maracuyá. *Revista internacional de contaminación ambiental*, 25(4), 201-216.
- Kang, C. H., Kwon, Y. J. y So, J. S. (2016). Bioremediation of heavy metals by using bacterial mixtures. *Ecological Engineering*, 89, 64-69.
- Kapnisti, M., Noli, F., Misaelides, P., Vourlias, G., Karfaridis, D. y Hatzidimitriou, A. (2018). Enhanced sorption capacities for lead and uranium using titanium phosphates; sorption, kinetics, equilibrium studies and mechanism implication. *Chemical Engineering Journal*, 342, 184-195.
- Kar, S. y Equeenuddin, S. M. (2019). Adsorption of hexavalent chromium using natural goethite: isotherm, thermodynamic and kinetic study. *Journal Geological Society of India*, 93, 285-292.
- Largitte, L. y Pasquier, R. (2016). A review of the kinetics adsorption models and their application to the adsorption of lead by an activated carbon. *Chemical engineering research and design*, 109, 495-504.
- Lipko, M. y Debski, B. (2018). Mechanism of insulin-like effect of chromium(III) ions on glucose uptake in C2C12 mouse myotubes involves ROS formation. *Journal of Trace Elements in Medicine and Biology*, 45, 171-175.

- Liu, L., Liu, J., Liu, X., Dai, C., Zhang, Z. y Song, W. (2019). Kinetic and equilibrium of U(VI) biosorption onto the resistant bacterium . *Journal of Environmental Radioactivity*, 203, 117-124.
- Londoño-Franco, L. F., Londoño-Muñoz, P. T. y Muñoz-García, F. G. (2016). Los riesgos de los metales pesados en la salud humana y animal. *Biotechnología en el Sector Agropecuario y Agroindustrial*, 14(2), 145-153.
- Martínez, C., Torres, L. M. y García-de la Cruz, R. F. (2013). Evaluación de la cinética de adsorción de  $Zn^{+2}$  y  $Cd^{+2}$  a partir de soluciones unitarias y binarias por raíces de *Eichhornia crassipes* y *Typha latifolia*. *Avances en Ciencias e Ingeniería*, 4(2), 1-14.
- Massoud, R., Hadiani, M. R., Hamzehlou, P. y Khosravi-Darani, K. (2019). Bioremediation of heavy metals in food industry: Application of *Saccharomyces cerevisiae*. *Electronic Journal of Biotechnology*, 37, 56-60.
- Milmile, S. N., Pande, J. V., Karmakar, S., Bansiwale, A., Chakrabarti, T. y Biniwale, R. B. (2011). Equilibrium isotherm and kinetic modeling of the adsorption of nitrates by anion exchange Indion NSSR resin. *Desalination*, 276, 38-44.
- Ncibi, M. C., Mahjoub, B. y Seffen, M. (2008). Investigation of the sorption mechanisms of metal-complexed dye onto *Posidonia oceanica* (L.) fibres through kinetic modelling analysis. *Bioresource Technology*, 99, 5582-5589.
- Okeola, F. O. y Odeunmi, E. O. (2010). Comparison of Freundlich and Langmuir isotherms for adsorption of methylene blue by agrowaste derived activated carbon. *Advances in Environmental Biology*, 4(3), 329-335.
- Önal, Y. (2006). Kinetics of adsorption of dyes from aqueous solution using activated carbon prepared from waste apricot. *Journal of Hazardous Materials*, 137, 1719-1728.
- Ortega, N. y Núñez, O. (2012). Adsorción de aldehídos insaturados sobre  $TiO_2$ . *Avances en Ciencias e Ingeniería*, 3(1), 81-91.
- Pereira, M. G., Hamerski, F., Andrade, E. F., Scheer, A. P. y Corazza, M. L. (2017). Assessment of subcritical propane, ultrasound-assisted and Soxhlet extraction of oil from sweet passion fruit (*Passiflora alata* Curtis) seeds. *The Journal of Supercritical Fluids*, 128, 338-348.
- Pérez, N., González, J. y Delgado, L. A. (2011). Estudio termodinámico del proceso de adsorción de iones de Ni y V por parte de ligninas precipitadas del licor negro kraft. *Revista Latinoamericana de Metalurgia y Materiales*, 31(2), 168-181.
- Pradhan, D., Sukla, L. B., Mishra, B. B. y Devi, N. (2019). Biosorption for removal of hexavalent chromium using microalgae *Scenedesmus* sp. *Journal of Cleaner Production*, 209, 617-629.
- Rangabhashiyam, S. y Balasubramanian, P. (2019). Characteristics, performances, equilibrium

and kinetic modeling aspects of heavy metal removal using algae. *Bioresource Technology Reports*, 5, 261-279.

- Saha, B. y Orving, C. (2010). Biosorbents for hexavalent chromium elimination from industrial and municipal effluents. *Coordination Chemistry Reviews*, 254, 2959-2972.
- Samarghandi, M. R., Hadi, M., Moayendi, S. y Askari, F. B. (2009). Two-parameter isotherms of methyl orange sorption by pinecone derived activated carbon. *Iran Journal of Environment Health Science and Engineering*, 6(4), 285-294.
- Sarwar, N., Imran, M., Shaheen, M. R., Ishaque, W., Kamran, M. A., Matloob, A., Rehman, A. y Hussain, S. (2017). Phytoremediation strategies for soils contaminated with heavy metals: Modifications and future perspectives. *Chemosphere*, 171, 710-721.
- Souza, T. M., Saczk, A. A., Magriotis, Z. M., de Sales, P. F., Resende, R. F., Pinto, F. M. y Botrel, B. M. C. (2015). Kinetic study of the removal of residual copper(II) on activated carbon and alternative adsorbent. *Journal of Mechanical Engineering and Automation*, 5(2), 67-71.
- Suárez-Tamayo, S. y Molina-Esquivel, E. (2014). Industrial development and its impact on the environment. *Revista Cubana de Higiene y Epidemiología*, 52(3), 357-363.
- Tejada-Tovar, C., Villabona-Ortiz, Á. y Garcés-Jaraba, L. (2015). Adsorción de metales pesados en aguas residuales usando materiales de origen biológico. *Tecno Lógicas*, 18(34), 109-123.
- Turco, A., Pennetta, A., Caroli, A., Mazzotta, E., Monteduro, A. G., Primiceri, E., de Benedetto, G. y Malitesta, C. (2019). Easy fabrication of mussel inspired coated foam and its optimization for the facile removal of copper from aqueous solutions. *Journal of Colloid and Interface Science*, 552, 401-411.
- Ubilla, C. y Yohannessen, K. (2017). Contaminación atmosférica efectos en la salud respiratoria en el niño. *Revista Médica Clínica Las Condes*, 28(1), 111-118.
- UN Environment (2019). Global environment outlook-GEO-6: Summary for Policymakers. Nairobi.
- Verma, S. y Kuila, A. (2019). Bioremediation of heavy metals by microbial process. *Environmental Technology and Innovation*, 14, 100369.
- Vishan, I., Saha, B., Sivaprakasam, S. y Kalamdhad, A. (2019). Evaluation of Cd(II) biosorption in aqueous solution by using lyophilized biomass of novel bacterial strain *Bacillus badius* AK: Biosorption kinetics, thermodynamics and mechanism. *Environmental Technology and Innovation*, 14, 100323.
- Zhang, L., Zhao, B., Xu, G. y Guan, Y. (2018). Characterizing fluvial heavy metal pollutions under different rainfall conditions: Implication for aquatic environment protection. *Science of the Total Environment*, 635, 1495-1506.